



**Ricardo José dos Santos Saraiva**

Licenciatura em Ciências de Engenharia Física

## **Espectroscopia ótica de emissão em descargas luminescentes anómalas para produção de filmes finos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Física

Orientador: André Wemans, Professor Auxiliar, FCT-UNL  
Co-orientador: Yuri Nunes, Professor Auxiliar, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Isabel Simões Catarino  
Arguente(s): Prof. Doutor Paulo António Martins Ferreira Ribeiro  
Vogal(ais): Prof. Doutor Yuri Fonseca da Silva Nunes



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Abril 2015**



# **Espectroscopia ótica de emissão em descargas luminescentes anómalas para produção de filmes finos**

“*Copyright*” em nome de Ricardo José dos Santos Saraiva, estudante do curso de Engenharia Física, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado; e de divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus pais e ao meu irmão por todo o apoio dado ao longo da concretização do curso. Gostaria de agradecer à Generosa, Solange e Caciano por serem a minha família. Agradeço também ao *peps do FADJOJA* que me aturou nos maus momentos e me proporcionou fantásticas memórias.

Agradeço de uma forma muito especial aos meus orientadores Professor Doutor André Wemans e Professor Doutor Yuri Nunes pela orientação, apoio, disponibilidade e dedicação que demonstraram ao longo deste trabalho.

Agradeço a todos os membros do Laboratório de Plasmas e Aplicações e Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares por todos os bons momentos passados no laboratório.

Agradeço ao Professor Carlos Pedro Marques pela realização das medições de *RBS* no ITN.

Agradeço ao grupo Tile/ATLAS do LIP pela cedência da fonte de tensão.

Agradeço ao Professor Doutor Orlando Teodoro e ao Doutor Alexander Tolstoguzov pelas medidas de SIMS Depth Profile em curso e deteção de fugas.

Agradeço ao Professor Doutor Grégoire Bonfait e Mestre Jorge Barreto pela cedência do equipamento de deteção de fugas.

A todos um muito obrigado!



## Sumário

O objetivo deste projeto é implementar e explorar um sistema de espectroscopia ótica de emissão para monitorizar e tentar correlacionar os espectros óticos de emissão da descarga produzida por mais que um cátodo com a composição de filmes finos com gradiente em profundidade obtidos por co-deposição utilizando dois cátodos magnetrão. O projeto foi desenvolvido Laboratório de Plasmas e Aplicações da Linha 2/CEFITEC.

Numa primeira fase reativou-se o sistema de deposição de filmes binários (SIDEBI) e um dos cátodos magnetrão, para funcionar no modo de obtenção de filmes em codeposição com dois cátodos. O sistema foi reconfigurado, testado, detetando e corrigindo anomalias de funcionamento.

Na segunda fase do projeto instalou-se o acoplamento da fibra ótica a câmara de vácuo. Para a aquisição dos espectros, adaptou-se um programa em *LabView* 13.0 de controlo simultâneo das fontes de tensão já existente, para que este possa controlar o espectrómetro ótico *AvaSpec-3648-USB2* da *Avantes* e adquirir os espectros óticos de emissão da descarga obtida pelos cátodos.

Na fase final dos trabalhos produziram-se filmes com gradiente de composição em profundidade e analisaram-se os espectros óticos obtidos em cada etapa da deposição para definir as linhas espectrais a serem monitorizadas e a sua relação com as taxas de deposição estimadas de cada metal. A composição dos filmes foi posteriormente analisada por *RBS* e os seus resultados comparados com os estimados a partir das curvas de calibração da potência da descarga em função das taxas de deposição dos materiais.

O capítulo 1 apresenta uma introdução aos temas das descargas luminescentes anómalas, deposição catódica e espectroscopia ótica de emissão.

No capítulo 2 são apresentados os diversos sistemas utilizados na realização do trabalho experimental. Numa primeira fase apresenta-se o sistema de deposição de filmes por pulverização catódica. Numa segunda fase são descritas as modificações efetuadas a este sistema de deposição necessárias para a implementação de um sistema de espectroscopia ótica de emissão. É também aqui descrito método de implementação deste sistema de espectroscopia e a sua constituição.

O capítulo 3 descreve o método abordado para tratamento dos espectros de emissão obtidos nas descargas, e são apresentados os resultados obtidos e a respetiva análise.

No capítulo 4 são apresentadas as conclusões referentes ao trabalho realizado.





## **Abstract**

The objective of this project is to implement and to operate an optical emission spectroscopy system and in order to correlate the optical emission spectra of the discharge produced by the cathodes, with the composition of thin films with depth gradient obtained by co-deposition using two magnetron cathodes. This project was developed on the Plasma and Applications Laboratory of Line 2 / CEFITEC.

In a first stage, in order to obtain films with two cathodes, the deposition system of binary films was revived (SIDEBI) as well as one of the magnetron cathodes. The system was reconfigured and tested to detect and correct faults.

For the spectra acquisition an existing program written in LabView 13.0 was adapted in order to monitor the optical spectrometer AvaSpec-3648-USB2 while acquiring the optical spectra of emission of the discharge produced by the cathodes. That piece of software also controls simultaneously the power supplies.

In the final phase of the work, thin films with a gradient depth composition were produced. Its' optical spectra was analysed at each step of the deposition process allowing to define the spectral lines to be monitored and their relationship with the estimated deposition rates for each metal. The composition of the films was afterward analyzed by RBS and the results compared to those estimated from the calibration curves of the discharge power as a function of the deposition rates.

The Chapter 1 provides an introduction to the subjects of abnormal glow discharges, sputtering and optical emission spectroscopy.

In Chapter 2 the various systems used in the experimental work were presented. In a first stage the film deposition system by sputtering is shown. The second stage it describes the modifications made to this system needed for the implementation of the optical emission spectroscopy system, as well as the implementation of this spectroscopy system and its constitution.

In Chapter 3 the method used to treat the emission spectra data obtained in the discharges is discussed. The results and their analysis are also shown in this chapter.

In Chapter 4 the conclusions of the work done were presented.



## Simbologia

$A_{ij}$  - Coeficiente de decaimento de Einstein para uma transição do estado  $i$  para o estado  $j$

$E_{ij}$  – Diferença de energia entre os estados  $i$  e  $j$

$h$  – Constante de Planck

$I_{ij}$  – Intensidade experimentalmente medida

$R_{ij}$  – Resposta espectral do sistema ótico e espectrómetro para o comprimento de onda do fóton referente ao decaimento do estado  $i$  para o estado  $j$

$RF$  – Rádio Frequência

$[X_i]$  – Número de átomos no estado excitado  $i$  por unidade de volume

$\nu_{ij}$  – Frequência do fóton emitido por uma transição do estado  $i$  para o estado  $j$



# Índice de Matérias

Agradecimentos .....	V
Sumário .....	VII
Abstract .....	IX
Simbologia .....	XI
Índice de Matérias .....	XIII
Índice de Figuras .....	XV
Índice de tabelas .....	XVII
<b>1 Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Descargas luminescentes anómalas .....	1
1.1.1 Plasma .....	1
1.1.1.1 Ignição da descarga .....	1
1.1.1.2 Regimes da descarga .....	2
1.1.1.3 Arquitetura da descarga.....	5
1.1.2 Pulverização catódica .....	7
1.1.2.1 Pulverização catódica assistida por magnetrão .....	8
1.1.2.2 Filmes Finos por pulverização catódica .....	11
1.1.2.3 Filmes Finos por pulverização catódica com gradiente de composição em profundidade.....	11
1.2 Técnicas experimentais de caracterização.....	12
1.2.1 Espectrometria de retrodispersão de <i>Rutherford</i> .....	12
1.2.2 Espectroscopia ótica de emissão .....	14
<b>2 Sistema Experimental .....</b>	<b>17</b>
2.1 Sistema de deposição de filmes .....	17
2.1.1 Sistema de vácuo .....	18
2.1.2 Cátodo magnetrão.....	20
2.1.3 Co-deposição com dois cátodos .....	21
2.1.4 Filmes obtidos .....	23
2.2 Sistema de espectroscopia ótica de emissão .....	24
2.2.1 Especificações do espectrómetro ótico.....	25
2.3 Programa de controlo e aquisição.....	26
<b>3 Dados Experimentais .....</b>	<b>31</b>
3.1 Características macroscópicas dos filmes .....	31
3.2 Espectroscopia ótica de emissão e a sua relação com a deposição .....	32
3.3 Composição dos filmes em RBS .....	39
3.4 Correlação entre a taxa de deposição e Intensidade Espectroscópica das linhas dos elementos.....	43

<b>4</b>	<b>Conclusão .....</b>	<b>45</b>
	<b>Bibliografia .....</b>	<b>47</b>
	<b>Anexos .....</b>	<b>49</b>
	<b>Apêndices .....</b>	<b>51</b>

## Índice de Figuras

Figura 1.1- Configuração para obtenção de uma descarga DC luminescente. Adaptado da referência [10] .....	2
Figura 1.2 - Esquema da formação de um plasma. Adaptado da referência [11].....	2
Figura 1.3 – Curva da tensão em função da densidade de corrente para diferentes regimes da descarga. Adaptado da referência [3]. .....	3
Figura 1.4 - Processos de excitação e desexcitação que ocorrem num átomo. Adaptado da referência [13]. .....	4
Figura 1.5 – Gráfico de densidade de iões, de eletrões e potencial em função da distância entre os elétrodos num plasma. Estando à esquerda o cátodo e à direita o ânodo [15] .....	5
Figura 1.6 – Representação da arquitetura de uma descarga. Adaptada da referência [15] .....	5
Figura 1.7- Esquema do processo de pulverização catódica. ....	7
Figura 1.8 – Interação dos iões com a superfície e reações possíveis. Adaptado da referência [17]. ....	8
Figura 1.9 – diagrama esquemático dos principais processos de ionização e excitação numa descarga em argon com um alvo de cobre. adaptado da referência [1]. .....	9
Figura 1.10 – Movimento de um eletrão nos campos elétricos e magnéticos. Adaptado da referência [11] .....	10
Figura 1.11 – Esquema do processo de produção através de pulverização catódica. Adaptado da referência [23] .....	11
Figura 2.1 – Esquema do sistema SIDEBI: vista frontal e vista lateral, com as cotas em mm. Transcrito da referência [1]. ....	17
Figura 2.2 – Esquema do sistema de vácuo. Transcrito da referência [1]. .....	19
Figura 2.3 – Esquema em corte do cátodo magnetron, com as cotas em mm. Transcrito da referência 1 .....	20
Figura 2.4 - Esquema de montagem com os dois cátodos com as cotas em mm. Transcrito da referência [1]. ....	22
Figura 2.5 – Alvos utilizados no trabalho realizado: Cobre, Alumínio e Titânio, respetivamente. ....	23
Figura 2.6 – Esquema do fluxo de informação entre o sistema de aquisição de espectros óticos e o sistema de deposição. Transcrito da referência [24]. ....	25
Figura 2.7 – Esquema de um Monocromador Czerny-Turner simétrico.....	29
Figura 2.8 – Interface gráfica do programa de controlo da co-deposição para a produção de files finos e espectroscopia ótica de emissão. Na região a verde encontram-se os parâmetros e actuadores para controlo das fontes de tensão, região laranja encontra-se os parâmetros para o controlo do espectrómetro, na região a vermelho é possível visualizar as curvas de potência em função do tempo a serem adquiridas e na região a azul é possível visualizar a aquisição dos espectros. ....	25
Figura 2.9 – Painel frontal da subVI de nome DEFCON. ....	29

Figura 2.10 – Pannel frontal da subVI de nome OCE SPECTROMETRO. ....	29
Figura 3.1 – Gráfico da potência em função do tempo do filme 01TiAl. ....	32
Figura 3.2 – Gráfico da potência em função do tempo do filme 02AlTi. ....	32
Figura 3.3 – Espectro ótico de emissão típico de uma descarga realizada durante este projeto.....	33
Figura 3.4 – Espectro ótico de emissão do plasma referente ao filme 01TiAl.....	34
Figura 3.5 - Espectro ótico de emissão do plasma referente ao filme 02TiAl.....	34
Figura 3.6 - Espectro ótico de emissão do plasma referente ao filme 03AlTi em que todos os elementos da descarga se encontram identificados. ....	35
Figura 3.7 – Intensidade luminosa das linhas atômicas do Ti em função da potência do filme 01TiAl. ....	36
Figura 3.8 – Intensidade luminosa das linhas atômicas do Al em função da potência do filme 01TiAl. ....	36
Figura 3.9 – Intensidade luminosa das linhas atômicas do Al em função da potência do filme 01AlTi. ....	37
Figura 3.10 - Intensidade luminosa das linhas atômicas do Ti em função da potência do filme 01AlTi. ....	37
Figura 3.11 – Intensidade luminosa das linhas atômicas do Al em função da potência do filme 02AlTi. ....	38
Figura 3.12 - Intensidade luminosa das linhas atômicas do Ti em função da potência do filme 02AlTi. ....	38
Figura 3.13 - Intensidade luminosa das linhas atômicas do Al em função da potência do filme 03AlTi. ....	38
Figura 3.14 - Intensidade luminosa das linhas atômicas do Ti em função da potência do filme 03AlTi. ....	39
Figura 3.15 – Normalização das espessuras das camadas obtidas por RBS com as espessuras estimadas a partir das taxas de deposição para o filme 01TiAl. ....	40
Figura 3.16 – Normalização das espessuras das camadas obtidas por RBS com as espessuras estimadas a partir das taxas de deposição para o filme 01AlTi. ....	41
Figura 3.17 – Normalização das espessuras das camadas obtidas por RBS com as espessuras estimadas a partir das taxas de deposição para o filme 02AlTi. ....	41
Figura 3.18 – Normalização das espessuras das camadas obtidas por RBS com as espessuras estimadas a partir das taxas de deposição para o filme 03AlTi. ....	42
Figura 3.19 – Gráfico da taxa de deposição do Alumínio em função da soma das intensidades das linhas atômicas do Alumínio para os diferentes filmes produzidos. ....	44
Figura 3.20 – Gráfico da taxa de deposição do Titânio em função da soma das intensidades das linhas atômicas do Titânio para os diferentes filmes produzidos. ....	44



## Índice de tabelas

Tabela 2.1- Características dos alvos catódicos .....	24
Tabela 3.1 – Características dos filmes produzidos .....	31
Tabela 3.2 – Características das linhas atômicas dos elementos estudados na descarga retirado do <i>NIST</i> . Transcrito da referência [26]. .....	35
Tabela 3.3 – Valores das composições dos filmes obtidos em RBS sem o peso relativo de oxigênio..	39
Tabela 3.4- Percentagens estimadas e percentagens detetadas no RBS de Ti e de Al em cada camada de cada filme .....	43



# 1 Introdução

## 1.1 Descargas luminescentes anômalas

Neste capítulo é feita uma breve introdução ao tema das descargas luminescentes. São apresentados os conceitos fundamentais da física de plasmas, da pulverização catódica e a sua utilização na obtenção de filmes finos. Também é feita uma apresentação dos conceitos das técnicas de caracterização de filmes finos utilizados neste trabalho.

Deste modo, é feita a descrição da técnica de obtenção de filmes finos com gradiente de composição em profundidade através da co-deposição com dois cátodos.

### 1.1.1 Plasma

Pode-se definir um plasma como sendo um gás *quasi* neutro de partículas carregadas e partículas neutras que interagem entre si devido às forças eletromagnéticas e eletrostáticas dos elementos que o constituem [1]. O movimento que cada partícula apresenta deve-se ao campo elétrico local, no qual elas também são uma fonte de campo elétrico [2].

O plasma é considerado o quarto estado da matéria, devido às características que apresenta e mais de 99% do universo encontra-se sobre a forma de plasma. Na superfície terrestre, as ocorrências naturais de plasmas são os relâmpagos, as auroras boreais e os fogos de Santelmo [2, 3].

Os plasmas têm diversas aplicações tais como: deposição [4], incineração [5], iluminação [6] e até nas aplicações médicas, como por exemplo, nas esterilizações [7], na eliminação de agentes infecciosos [7], no estímulo de processos fisiológicos em tecidos vivos [8, 9].

#### 1.1.1.1 Ignição da descarga

Os plasmas usados em deposição por cátodo magnetron são plasmas frios, *Cold Plasmas*, produzidos por descargas em gases. Estas descargas são produzidas através da passagem de corrente elétrica num gás que se encontra a uma pressão baixa, num meio que por norma se comporta como isolante. Mesmo que um gás não se encontre sujeito a um campo eletromagnético e esteja numa atmosfera e pressão controlada, este não é totalmente neutro uma vez que ocorrem espontaneamente iões e eletrões livres devido á radioatividade natural, à radiação cósmica, à radiação térmica, entre outras.

Os eletrões livres tendem a movimentar-se no sentido do eletrodo positivo, designado por ânodo, enquanto os iões positivos tendem a movimentar-se no sentido do eletrodo negativo, designado por cátodo. No entanto os eletrões livres têm uma mobilidade maior que os iões positivos, sendo mais

facilmente acelerados pelo campo elétrico e logo responsáveis pela maioria das ionizações. Os íons positivos, que contem uma massa maior, podem ser utilizados para ejetar material de um alvo e depositar esse material num substrato [10].

A Figura 1.1 contém um esquema onde que representa a aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos que se encontram colocados num gás com uma pressão baixa, obtendo assim uma descarga *DC* luminescente.

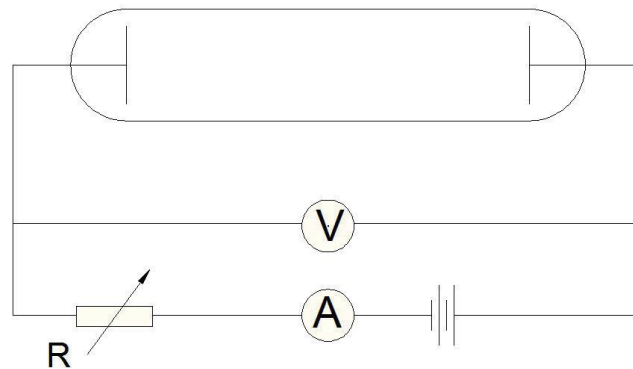


Figura 1.1- Configuração para obtenção de uma descarga DC luminescente. Adaptado da referência [10]

#### 1.1.1.2 Regimes da descarga

No instante inicial, mesmo antes da formação do plasma, a corrente que se gera é praticamente constante e por norma bastante baixa, visto que esta decorre da criação de carga que se deve às colisões das partículas carregadas que estão presentes no gás [1].

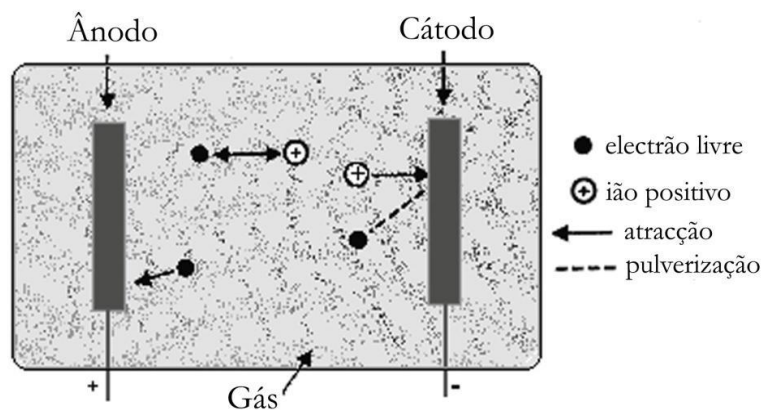


Figura 1.2 - Esquema da formação de um plasma. Adaptado da referência [11]

Quando se aumenta gradualmente a tensão, os elétrons livres vão ter energia para ionizar os átomos do gás. Os íons resultantes vão colidir com o cátodo, o que provoca a emissão de elétrons secundários, sendo que estes também contribuem para a ionização do gás, como se pode ver na Figura 1.2.

Assim, ocorre um processo de avalanche que é designado por descarga de *Townsend*, ou descarga escura, ver Figura 1.3, em que a impedância da fonte vai limitar a tensão. Esta descarga não é autossustentada uma vez que deve ocorrer intervenção de agentes externos para que ocorra a produção dos eletrões necessários para que a descarga continue a ocorrer. No regime descrito o processo principal de criação de carga é a ionização. Os processos de perda de carga mais relevantes são a neutralização por recombinação e a neutralização iónica [1, 12].

Inicialmente, enquanto a diferença de potencial for pequena, o gás vai apresentar um comportamento óhmico, visto que a sua curva característica é linear. Quando se atinge a tensão de disrupção ocorre um equilíbrio entre os processos de perda e de criação de carga sem agentes externos a intervir, permitindo que a descarga se torne autossustentada (ou autónoma) e é registado um aumento repentino de corrente. Esta tensão de disrupção é dependente da pressão a que se encontra o gás, da separação que os elétrodos têm entre si e dos constituintes do gás da descarga.

De seguida entra-se numa região de transição designada por Descarga de Corona, onde a corrente se mantém praticamente constante e verifica-se uma diminuição da tensão. Depois desta região de transição entra-se no regime luminescente normal, ver Figura 1.3, que é caracterizado por ter regiões que se alteram no espaço, isto é, há uma região clara que é seguida por uma escura. As colisões dos eletrões com a câmara de vácuo e com o ânodo provocam o aquecimento destes, sendo que a energia perdida nestas colisões será repostada pelo campo elétrico aplicado.

A Figura 1.3 mostra um gráfico onde é possível que se identifiquem os vários regimes da descarga.

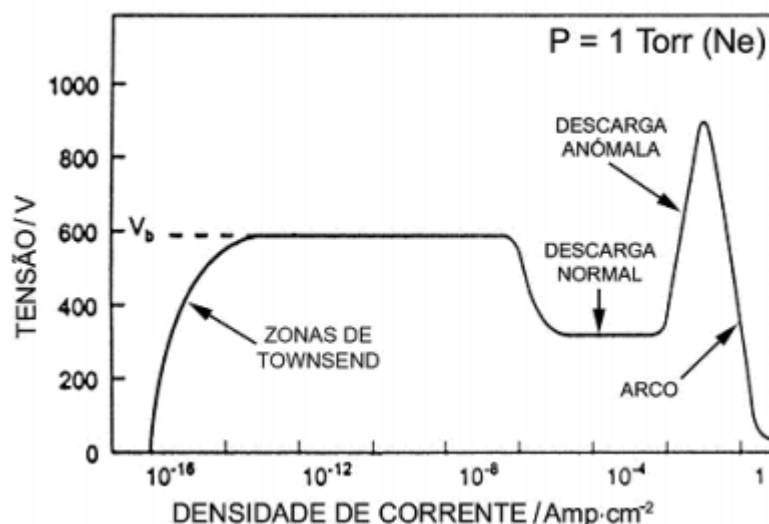


Figura 1.3 – Curva da tensão em função da densidade de corrente para diferentes regimes da descarga. Adaptado da referência [3].

A luminosidade que se observa na descarga deve-se a átomos e iões excitados para níveis superiores de energia, por processos colisionais, retornarem aos níveis de energia inferiores e à subsequente emissão de fotões. Estes processos de retorno ao estado fundamental passam,

normalmente, por níveis intermédios e em alguns casos por estado meta estáveis que impedem o retorno ao nível fundamental apenas por processos de emissão de fotões



Figura 1.4 - Processos de excitação e desexcitação que ocorrem num átomo. Adaptado da referência [13].

Na Figura 1.4 é apresentada um esquema que demonstra o processo de excitação e desexcitação dos átomos de um gás. A intensidade luminosa total que esta radiação apresenta deve-se em primeiro lugar à pressão no recipiente e ao tipo de gás, mas existem outros fatores como, a temperatura e o campo magnético, que também dão o seu contributo [11]. Por esta razão, a descarga de Townsend apresenta pouca luminosidade, já que a densidade dos átomos excitados é pequena.

Enquanto o regime luminescente normal estiver a ocorrer, a luminosidade e o bombardeamento iónico encontram-se mais concentrados nas arestas do cátodo ou em qualquer irregularidade que a superfície apresente.

Com o aumento da potência, o bombardeamento iónico aumenta até que toda a superfície do alvo catódico se encontre coberta, onde a densidade de corrente da descarga é quase uniforme. A partir daqui, quando se verifica um aumento na potência, também ocorre um aumento da tensão e da densidade de corrente na descarga, passando a descarga a denominar-se por descarga luminescente anómala, ver na Figura 1.3.

Se continuar a aumentar a tensão fornecida a corrente também aumentará e ao atingir-se densidades de corrente da ordem dos  $0,1 \text{ A.cm}^{-1}$ , se não houver arrefecimento do cátodo, aos processos de emissão secundária juntam-se processos de emissão termiônica de eletrões e iões no cátodo criando um novo tipo de avalanche [14]. Passa-se assim ao regime de arco que é caracterizado por baixos valores de tensão, limitados pela impedância de saída da fonte, e elevados valores de corrente elétrica.

O plasma é eletricamente neutro pois existe uma igualdade entre o número de eletrões e o número de iões positivos. Contudo, é um excelente condutor elétrico, em parte devido às enormes quantidades de eletrões livres que possui. É também um excelente condutor térmico e emite ondas eletromagnéticas. Assim podemos dizer que o plasma é um gás ionizado cujas partículas que o constituem se encontram envolvidas em diversos fenómenos, o que lhe dá características tão especiais.

### 1.1.1.3 Arquitetura da descarga

Na descarga luminescente anômala consegue-se distinguir diferentes regiões com diferentes características [15]. O potencial elétrico, a densidade de íons e a densidade de elétrons têm comportamentos típicos ao longo da descarga, representados na Figura 1.5.

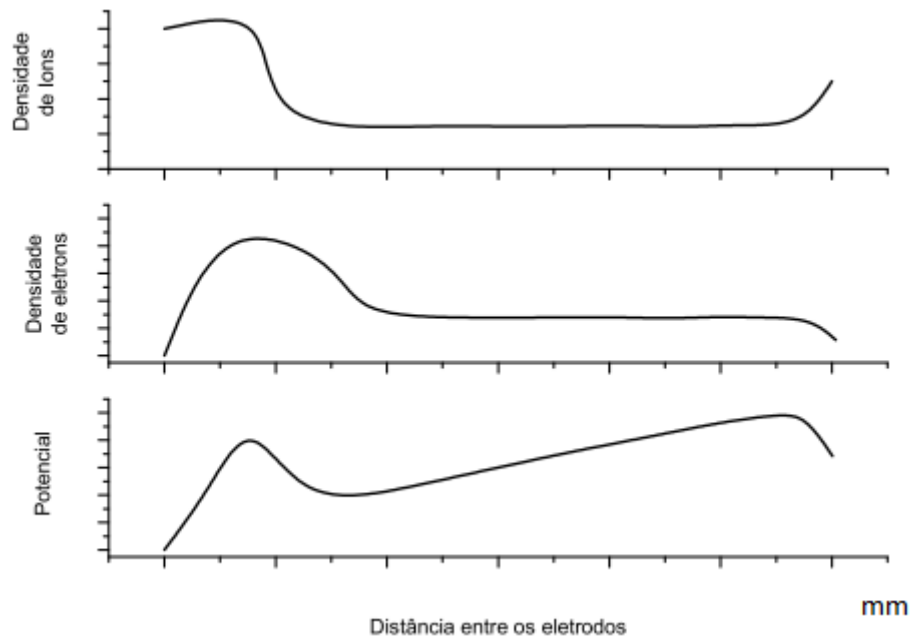


Figura 1.5 – Gráfico de densidade de íons, de elétrons e potencial em função da distância entre os eletrodos num plasma. Estando à esquerda o cátodo e à direita o ânodo [15]

Pode-se observar na Figura 1.6, que entre os dois eletrodos, a descarga que se encontra em regime estacionário, divide-se em zonas com características diferentes, nomeadamente

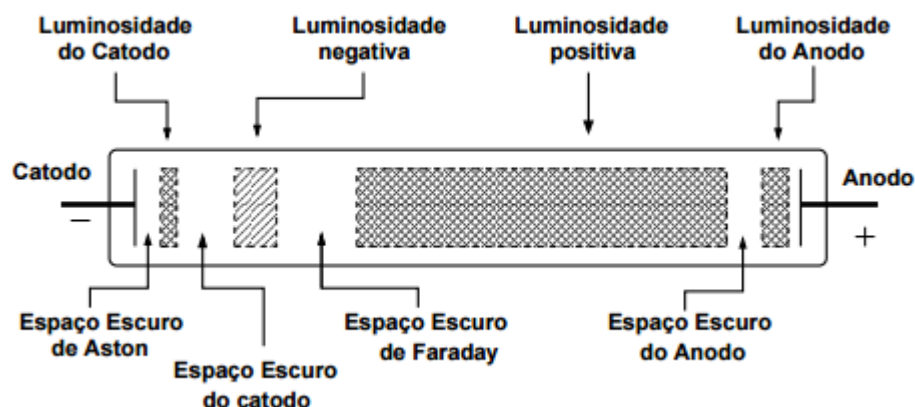


Figura 1.6 – Representação da arquitetura de uma descarga. Adaptada da referência [15]

- Espaço Escuro de Aston: encontra-se logo depois do cátodo e apresenta um campo elétrico muito intenso. Como tem uma baixa densidade de partículas, é uma zona escura e é nela que os elétrons são acelerados.

- Luminosidade do Cátodo: esta região apresenta um comprimento que depende do tipo e da pressão que o gás apresenta. A alta densidade de iões que se verifica faz com que ocorram colisões com o cátodo, provocando a emissão de eletrões secundários.
- Espaço escuro do Cátodo: esta região tem um campo elétrico moderado, quando se faz a comparação com o espaço escuro de *Aston*, e apresenta uma alta densidade de iões. É nesta zona que se verifica o maior potencial elétrico na descarga, devido aos eletrões que vêm do cátodo serem acelerados pelo campo elétrico.
- Luminosidade Negativa: é uma zona em que o campo elétrico é baixo e ocorre uma desaceleração dos eletrões. É a zona onde há mais brilho dentro da descarga visto que é aqui que ocorrem os processos de excitação e ionização dos átomos metálicos que foram pulverizados.
- Espaço Escuro de Faraday: nesta região a energia dos eletrões é baixa devido às colisões com os átomos e iões. A recombinação dos eletrões com os iões faz com que a sua densidade diminua e que o campo elétrico seja pequeno.
- Luminosidade Positiva: esta região é longa e uniforme, a densidade de carga é quase neutra, o campo elétrico é fraco e a temperatura que os eletrões apresentam é baixa, encontram-se na casa de alguns  $eV$ .
- Espaço Escuro do Ânodo: como os eletrões atravessam a luminosidade positiva, esta região vai ter carga negativa. Assim, terá um campo elétrico maior do que a coluna positiva.
- Luminosidade do Ânodo: esta zona, por vezes, não se encontra presente na descarga. É uma zona brilhante que se encontra junto ao ânodo, um pouco mais brilhante do que a coluna positiva.

Para que um plasma se mantenha, devem ocorrer processos de criação e perda de carga. As regiões que providenciam maioritariamente a ocorrência destes processos são o espaço escuro catódico e a zona de luminescência negativa. A frequência com que estes processos ocorrem é determinada pela pressão de descarga, distribuição de energia dos eletrões que constituem o plasma, das secções eficazes de excitação e ionização e das propriedades que o alvo catódico venha a apresentar.



### 1.1.2 Pulverização catódica

Na descarga luminescente anômala, a partir de certos valores de campo elétrico aplicado, pressão e gás de descarga assim como material do cátodo os íons conseguem ganhar energia suficiente para ao embaterem no cátodo, para além de produzirem eletrões secundários, arrancarem material do mesmo que se irá depositar nas superfícies circundantes [16]. A este processo dá-se o nome de pulverização catódica e encontra-se representado na Figura 1.7.

A deposição acontece pois os íões e átomos mais energéticos ao colidirem com o cátodo ejetam átomos do alvo em todas as direções devido á transferência de momento linear, depositando subsequentemente em todos os obstáculos que encontrem, incluindo o substrato. Por sua vez, os eletrões que se dirigem para o ânodo, ao colidirem com os átomos de gás vão ioniza-lo. Estas ionizações vão libertar ainda mais eletrões que permite a sua autossustentação.

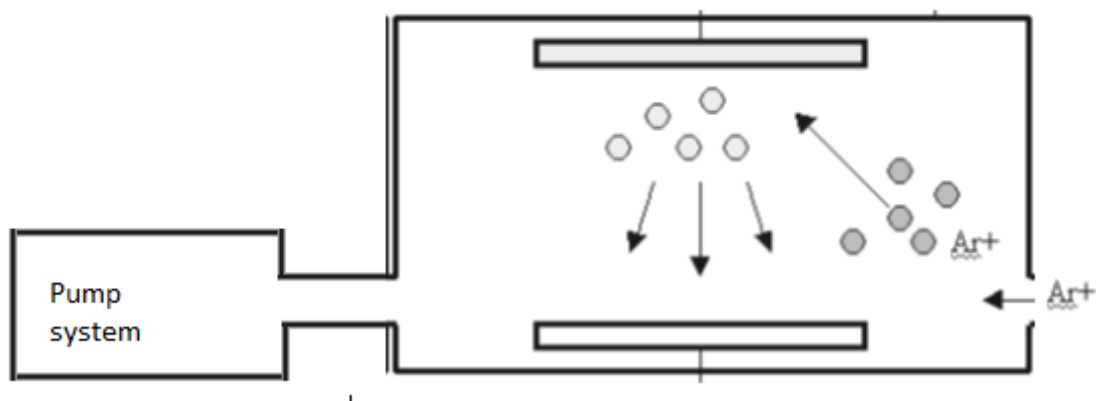


Figura 1.7- Esquema do processo de pulverização catódica.

Os íões ao colidirem com o cátodo, normalmente designado por alvo em pulverização catódica, podem originar diferentes reações, como é mostrado na Figura 1.8. Estes processos que são inerentes às colisões dependem não só da energia, massa e ângulo de incidência dos íões mas também da massa, orientação e estrutura eletrónica dos átomos do alvo [17].

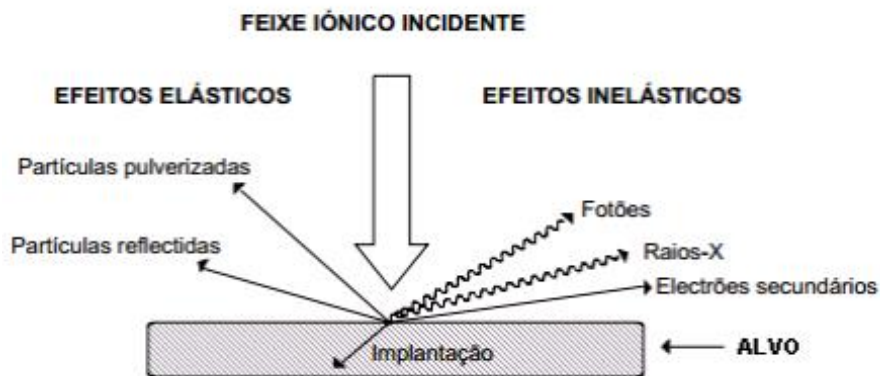


Figura 1.8 – Interação dos iões com a superfície e reações possíveis. Adaptado da referência [17].

Neste projeto foram utilizados alvos metálicos, o que faz com que os processos elásticos sejam os mais importantes, uma vez que os iões incidentes interagem com os átomos do alvo durante  $\sim 10^{-14}$  s, tempo consideravelmente maior que o tempo de relaxação dos eletrões de condução, em que este é aproximadamente  $10^{-19}$  s. Mesmo que um dos iões incidentes perca energia ao excitar os eletrões dos átomos do alvo, esta energia é imediatamente absorvida pelos eletrões, impossibilitando assim as colisões inelásticas [17].

A presença de portadores de carga torna o plasma eletricamente condutor, sendo assim influenciável por campos magnéticos.

#### 1.1.2.1 Pulverização catódica assistida por magnetron

A pulverização catódica é uma técnica de deposição física a partir da fase de vapor, *PVD*, e o princípio físico que a governa é a troca de momento linear que existe entre os iões do gás e os átomos que constituem o alvo catódico [18].

Na Figura 1.9 observam-se vários exemplos de troca de momento linear que podem ocorrer numa descarga, em que o material do alvo é de cobre e o gás de trabalho é o argon. As colisões inelásticas que ocorrem entre os eletrões livres e o argon vão provocar a excitação ou ionização do gás. os iões de argon que resultam deste processo vão colidir com o alvo que por sua vez vai provocar a emissão de átomos de cobre e eletrões secundários. na fase gasosa, as colisões que ocorrem entre os eletrões, o argon, em que este se encontra excitado ou ionizado, com os átomos de cobre provocam que estes fiquem excitados ou ionizados. assim, os iões de cobre que se formam serão atraídos para o alvo, tal como os de argon.

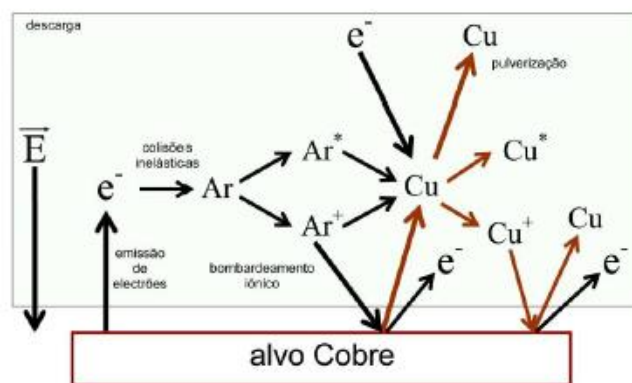


Figura 1.9 – diagrama esquemático dos principais processos de ionização e excitação numa descarga em argônio com um alvo de cobre. adaptado da referência [1].

Por norma os gases de trabalho que se utilizam mais frequentemente são os gases inertes, sendo o argônio o mais utilizado. a sua utilização deve-se ao facto deste último apresentar uma boa eficiência de pulverização e um baixo custo comparativo.

A pulverização catódica pode-se dividir em três regimes diferentes: pulverização perto do limiar, *near threshold*, cascata linear de colisões e cascata não linear, *spike* [1].

O regime denominado por pulverização perto do limiar afeta principalmente os iões leves e estes apresentam uma energia de incidência baixa. Neste regime os átomos pulverizados, devido às baixas energias, são apenas os átomos que se encontram na superfície do alvo.

No regime designado por cascata linear de colisões, as energias são mais elevadas que no regime descrito anteriormente e assim possibilitam que o ião penetre no sólido e provoque uma cascata de colisões. Daqui advém o nome do regime e o ião acaba por ficar dentro do sólido. A superfície do alvo não tem grande influência no desenvolvimento da cascata de colisões no interior do sólido, mas para que um átomo que se encontre na superfície seja pulverizado tem que ultrapassar a barreira de potencial que é característica do material que constitui o alvo.

Por fim, para que ocorra o regime de cascata não linear é necessário que se utilizem energias mais elevadas e, nestas condições para o bombardeamento com iões pesados, é frequente que ocorram colisões entre átomos em movimento [1].

Quando dentro da câmara de vácuo se estabelece um campo elétrico estacionário só é possível que ocorra pulverização de materiais que sejam condutores, pois se isso não acontecer ocorre uma acumulação de carga no alvo, levando a um aumento de potencial na superfície do material, o que levaria a um potencial nulo que impediria a continuação do processo de pulverização [19].

Para ultrapassar esta dificuldade recorre-se a descargas *RF* que permite a utilização de alvos dielétricos.

O rendimento de pulverização é um dos parâmetros mais importantes quando se caracteriza o processo de pulverização, este rendimento é dado pela razão entre o número de átomos que saíram da superfície do alvo e os iões incidentes. Esta apresenta uma dependência de vários fatores: as

características do ião incidente, do material que se usa para bombardearem, a sua composição e estrutura, entre outros. Contudo existe um limiar de energia mínima para que os iões consigam arrancar material do alvo. Assim, quando há um aumento de energia dos iões, a taxa de deposição também mostra um incremento quase linear até atingir o máximo, a partir do qual sofre um decréscimo lento [20,21]. Fica demonstrado que o livre percurso médio das espécies que constituem o plasma tem uma função bastante importante [20,21].

Uma das dificuldades desta técnica é conseguir manter um equilíbrio entre a necessidade de pressões de descarga baixas para que as colisões dos átomos arrancados do plasma sejam mínimas e de pressões altas para garantir um número suficiente de ionizações e novas produções de carga.

A técnica de pulverização catódica assistida por magnetrão é conhecida por minimizar este problema visto que esta leva a que ocorra uma ionização mais eficiente com uma pressão menor do gás de trabalho. Com este método é possível que a tensão de disrupção seja mais baixa e, assim, é possível ter correntes maiores utilizando valores de tensão mais baixos.

Em 1877, pela primeira, vez a pulverização catódica é utilizada no processo de deposição de filmes e desde aí registou-se uma constante evolução e modificação dos equipamentos utilizados, mas uma das alterações mais importante foi a introdução de campos magnéticos [1, 22]. Assim, numa descarga do tipo magnetrão há uma aplicação de um campo magnético em conjugação com um campo elétrico, como se encontra representado na Figura 1.10.

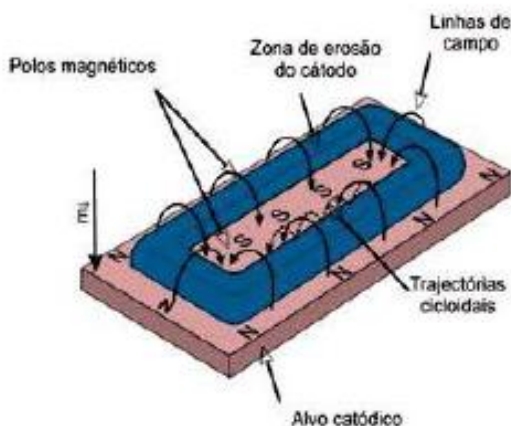


Figura 1.10 – Movimento de um eletrão nos campos elétricos e magnéticos. Adaptado da referência [11]

A configuração utilizada neste projeto é a do cátodo planar cilíndrico e esta combina um campo elétrico com sentido perpendicular à superfície do alvo, com um campo magnético semi-toroidal também com o eixo perpendicular à superfície do alvo. Assim, vamos ter os eletrões a movimentar-se cicloidamente e helicoidalmente com velocidades de deriva paralelas à superfície do alvo. Os eletrões apresentam um percurso maior e o plasma fica confinado às proximidades do cátodo, o que vai causar um aumento da probabilidade de colisões com os átomos do gás de descarga. Verifica-se um aumento da eficiência de ionização, do grau de ionização do plasma e da taxa de

deposição, possibilitando também uma redução nas tensões e pressões de trabalho permitindo obter filmes finos com maior adesão e melhores propriedades óticas.

#### 1.1.2.2 Filmes Finos por pulverização catódica

Numa descarga luminescente anômala, os átomos que foram ejetados do alvo tendem a espalhar-se em todas as direções e a sua deposição ocorre aleatoriamente em qualquer superfície que se encontre perto [16,19].

Assim, o filme que se obtém vai ser constituído pelo material do alvo que é posto no cátodo, como se encontra representado na Figura 1.11.

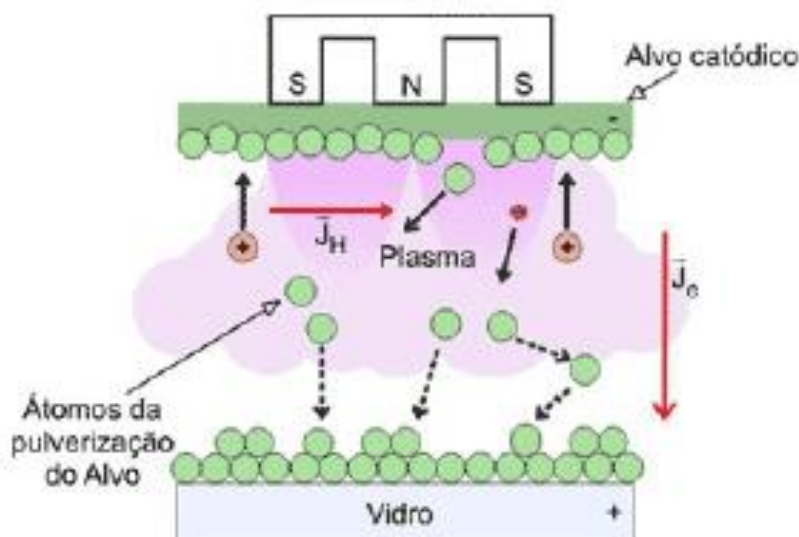


Figura 1.11 – Esquema do processo de produção através de pulverização catódica. Adaptado da referência [23]

Atualmente, a produção de filmes finos é feita através de varias técnicas, mas neste projeto foi utilizada a pulverização catódica em magnetron. Algumas vantagens que esta técnica tem na obtenção de filmes finos são a uniformização das espessuras dos revestimentos através do deslocamento das amostras; produção de filmes com boa adesão do revestimento ao substrato devido à possibilidade de se “limpar” mais conhecido como *etching* e de pré-aquecer os substratos através de bombardeamento iónico e neutro da superfície do substrato; síntese de materiais de elevada pureza, isto é, pressões de trabalho muito baixas, entre outras.

#### 1.1.2.3 Filmes Finos por pulverização catódica com gradiente de composição em profundidade

Combinando a deposição de filmes finos através da pulverização com dois cátodos é possível produzir filmes constituídos por metais distintos. Assim, coloca-se em cada cátodo um alvo de

material diferente e faz-se uma descarga em que os dois cátodos participam cada um com os seus valores de tensão, corrente e potência elétrica [22].

Para a produção de filmes com composição variável em profundidade a alteração da potência faz-se em intervalos de tempo comuns, em que cada cátodo apresenta variações de potência constantes e independentes. No princípio da descarga apenas se fornece potência a um cátodo. Segundo determinados intervalos de tempo, a sua potência vai diminuindo e a potência aplicada ao outro cátodo vai aumentando, até que no final só este participa na descarga. As taxas de deposição em cada passo são controladas pelas curvas de potência em função do tempo de cada cátodo [1].

Um dos conjuntos de metais utilizados foram o Alumínio-Titânio. A sua escolha baseou-se no facto destes dois metais já terem sido estudados com esta técnica. A importância da continuação do estudo dessa combinação prende-se também ao fato de serem materiais estruturais e ambos terem uma densidade menor que o aço, apresentando uma elevada resistência, sendo excelentes candidatos a sua substituição. No entanto, o Titânio apresenta uma razão resistência/densidade e uma temperatura de fusão semelhantes às do Aço e superiores às do Alumínio, sendo indicado para aplicações a elevadas temperaturas. Devido a esta combinação de baixa densidade com elevada resistência, as indústrias automóvel e aeronáutica aumentaram a sua utilização no tratamento de superfícies para otimizar as propriedades mecânicas, tribológicas e anticorrosivas. Também os filmes constituídos por ambos os metais têm propriedades anticorrosivas [1]. Uma aplicação muito importante é a substituição do Cádmio como anticorrosivo, pois é tóxico e é obtido por processos que originam resíduos tóxicos [1].

Outro sistema explorado, a combinação Alumínio-Cobre obtidos por co-deposição podem ter diversas aplicações. Estes filmes apresentam boas propriedades elétricas e mecânicas, mas ambas podem ser significativamente alteradas com pequenas variações na estequiometria entre o Alumínio e o Cobre [1].

## **1.2 Técnicas experimentais de caracterização**

De seguida serão apresentados, de uma forma resumida, os fundamentos teóricos da técnica experimental de espectroscopia ótica de emissão, que foi utilizada na análise das descargas luminescentes anómalas e da técnica de caracterização de filmes finos, mais propriamente a técnica de espectrometria de retrodispersão de *Rutherford*, mais conhecida pela sua sigla em inglês *RBS*.

### **1.2.1 Espectrometria de retrodispersão de *Rutherford***

A espectrometria de retrodispersão de *Rutherford* é uma técnica muito utilizada na investigação da composição elementar na superfície de materiais e na determinação da distribuição de concentrações em profundidade. O princípio básico desta técnica é a deteção de um feixe de partículas carregadas, por norma monoenergético, disperso pelos átomos da amostra. Assim, a distribuição da

energia das partículas que se deteta tem informação sobre a composição do material que foi bombardeado pelo feixe [1, 10].

A principal vantagem desta técnica é o seu princípio físico bastante simples, isto é, a dispersão elástica das partículas do feixe pelos átomos do alvo. Além disso, é uma técnica absoluta, não necessita que se recorra a padrões para se quantificar, uma vez que a secção eficaz da interação é dada pelo potencial de *Coulomb* [1, 10].

Os fatores mais importantes utilizados na análise quantitativa dos espectros são [104]:

- A Dispersão em Energia: resulta das flutuações do feixe depois deste atravessar o material, limita a resolução em massa e a profundidade da técnica.
- A Secção Eficaz de Paragem: representa a quantidade de energia do feixe que se perdeu nas interações com os eletrões e iões do material que se encontra a analisar e permite o cálculo das espessuras atravessadas.
- O Fator de Cinemática: é a parte da energia que fica retida pelo projétil quando colide elasticamente com o núcleo. Uma vez conhecida a geometria da colisão, pode fazer-se a discriminação em massa.
- A Secção Eficaz de Dispersão: é a probabilidade de uma partícula ser dispersa numa determinada direção. Permite ser feita uma análise composicional quantitativa, uma vez que existe uma relação entre o número de iões incidentes com o número de iões retrodispersos pelos átomos de um determinado elemento e com a densidade desse elemento. Esta técnica é mais sensível aos átomos pesados, uma vez que estes são mais eficientes como centros de dispersão do que os átomos leves.

Por norma as partículas que se utilizam como projéteis são os iões leves, como por exemplo o  $^1\text{H}^+$  ou  $^4\text{He}^+$ . E que estes são acelerados, com energias de 1 e 4 *MeV*, por aceleradores eletrostáticos. Para a maioria dos materiais, as energias atrás referidas permitem estudos onde se pode atingir profundidades até 2  $\mu\text{m}$  [1, 10].

A sua deteção é feita por detetores que produzem impulsos onde a amplitude é proporcional à sua energia. A sua análise permite a obtenção de histogramas do número de deteções em função da energia. Os espectros de energia fornecem informação sobre as massas presentes nas amostras e as suas distribuições em profundidade [1, 10].

## 1.2.2 Espectroscopia ótica de emissão

A espectroscopia ótica de emissão, ou *OES*, é uma técnica de análise e controlo de processos que aplicada nas descargas luminescentes anómalas pode permitir obter informação sobre a temperatura e densidade eletrónica, as espécies presentes nas descargas, as transições eletrónicas, assim como as suas densidades relativas, e por fim, o mais relevante para este trabalho, informação sobre a estequiometria da deposição de ligas metálicas [10].

O princípio de funcionamento da *OES* é facto das partículas que se encontram em estados excitados decaírem para estados com menor energia, com a emissão de fotões, onde estes têm frequências bem definidas. Esta frequência depende apenas da diferença entre a energia do nível superior e da energia do nível inferior, onde a sua relação pode ser exprimida por:

$$E_{ij} = hv_{ij}$$

em que  $E_{ij}$  é a diferença de energias do estado superior,  $j$ , com o estado inferior,  $i$ ,  $v_{ij}$  representa a frequência do fotão que é emitido quando se dá a transição  $j \rightarrow i$  [10].

Cada elemento tem um conjunto de linhas espectrais que foram produzidas pelos estados eletrónicos dos seus átomos ou iões. Estas linhas agrupam-se em séries diferentes para cada elemento e, assim, é possível fazer a identificação dos elementos químicos que se encontram num espectro de emissão. Os iões moleculares e as moléculas também apresentam espectros de emissão que permitem a identificação do elemento emissor, embora nestes casos o processo de identificação seja mais complicado pois os espectros são constituídos por bandas em vez de linhas espectrais. Isto deve-se ao facto das moléculas apresentarem estados de rotação e vibração além dos estados eletrónicos [10].

As partículas que se encontram na atmosfera de uma descarga podem passar para estados excitados se ocorrer a absorção de um fotão e este tiver a frequência que corresponde à diferença de energia dos estados em questão ou através de colisões com eletrões ou outros constituintes, que se encontram na descarga [10].

Num decaimento espontâneo a intensidade de uma linha espectral é dada por:

$$I'_{ij} = [X_i]A_{ij}hv_{ij}$$

onde a intensidade,  $I'_{ij}$ , é a energia emitida por unidade de volume por unidade de tempo,  $[X_i]$  o número de átomos no estado excitado  $i$  por unidade de volume e  $A_{ij}$  a probabilidade de ocorrência do decaimento  $i \rightarrow j$ , ou coeficiente de Einstein. A intensidade medida experimentalmente,  $I_{ij}$ , difere da intensidade teoricamente emitida,  $I'_{ij}$ , já que depende sempre das condições experimentais definidas pelo próprio sistema de emissão e pelo sistema de deteção. Assim esta intensidade pode-se relacionar com a teoricamente emitida por:



$$I_{ij} = R_{ij}I'_{ij}$$

onde  $R_{ij}$  é uma constante de correção dependente do comprimento de onda observado e das condições experimentais [24].

É possível obter informação bastante importante sobre a população de espécies atómicas e iónicas numa descarga e também sobre a temperatura do plasma a partir dos espectros de emissão de diferentes descargas ou de zonas distintas da mesma descarga [10].



## 2 Sistema Experimental

Neste capítulo faz-se a descrição de todos os componentes que foram utilizados na realização deste projeto. Assim, é descrito o sistema de vácuo, os cátodos magnetron utilizados e o espectrómetro ótico, bem como todas as alterações feitas no sistema de deposição para a realização deste projeto. É ainda descrito o programa computacional que foi desenvolvido para controlo da deposição e aquisição dos espectros.

### 2.1 Sistema de deposição de filmes

O sistema usado, denominado por SIDEBI, é da marca *BALZERS*, modelo *BAK 550* constituído por uma câmara com um volume de 320 litros e o sistema de bombeamento permite que se alcance pressões de  $10^{-6}$  mbar. Na Figura 2.1 encontra-se um esquema do sistema utilizado neste projeto.

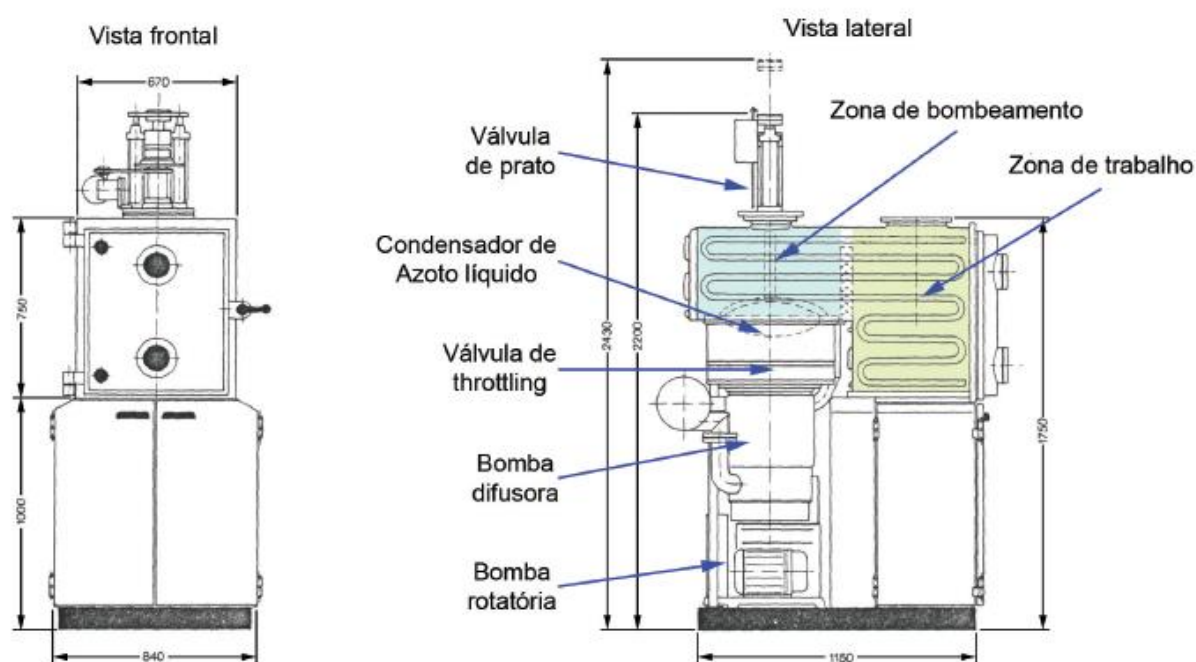


Figura 2.1 – Esquema do sistema SIDEBI: vista frontal e vista lateral, com as cotas em mm. Transcrito da referência [1].

O interior da câmara de vácuo apresenta uma geometria cúbica. O material que a constitui é o aço inoxidável e o seu interior encontra-se polido. Na parte externa existem tubagens de circulação de água que tanto permite arrefecer a câmara como fazer *baking*, seja pela circulação de água fria ou quente. A câmara encontra-se dividida em duas zonas distintas: a zona de trabalho e a zona de conexão às unidades de bombeamento. A base tem duas aberturas, em que uma delas faz a ligação à bomba rotatória, por onde se realiza o vácuo primário.

As dimensões da zona de trabalho são  $530\text{ mm} \times 530\text{ mm} \times 650\text{ mm}$  com um volume de 185 litros, aproximadamente. Este sistema possui 32 entradas com  $32,5\text{ mm}$  de diâmetro, das quais 21 encontram-se na base da zona de trabalho. As restantes encontram-se distribuídas pelo teto, porta da câmara e pelas paredes laterais. A porta da câmara é aberta lateralmente, tem parede dupla para além de duas janelas espessas de vidro *Pirex* [1].

Como o sistema se encontrava descativado foi necessário efetuar uma limpeza a fundo da câmara de vácuo, assim esta foi exaustivamente limpa com álcool isopropílico para se tentar remover o máximo de impurezas possíveis. Procedeu-se à colocação de placas metálicas nas paredes da câmara de vácuo para impedir que o produto de várias descargas se fosse acumulando nas paredes da própria câmara de vácuo. Também nestas placas se tentou retirar o máximo de impurezas possíveis para esse efeito, elas foram lixadas e limpas com álcool isopropílico.

### 2.1.1 Sistema de vácuo

O sistema de vácuo que se encontra acoplado à câmara é constituído por uma bomba rotatória, da marca *BALZERS*, do modelo *DUO*, com uma débito de  $2,8 \times 10^{-2}\text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  ( $100\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ ) a uma pressão de  $10^5\text{ Pa}$  o que vai permitir atingir vácuo primário. Para se atingir alto vácuo foi utilizada uma bomba difusora da marca *BALZERS*, do modelo *DIF5.000*, com um débito de  $5\text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  ( $5.000\text{ l.s}^{-1}$ ) a uma pressão de  $1,33 \times 10^{-2}\text{ Pa}$  [1].

O sistema de vácuo encontra-se representado na Figura 2.2. Como se pode verificar a ligação da bomba difusora à câmara é feita por uma válvula de prato e o estrangulamento do seu bombeamento é feito através de uma válvula de alhetas. As ligações de vácuo da bomba rotatória à câmara, à válvula de *back-up* da difusora e ao sistema de vácuo diferencial da válvula de prato, assim como a entrada de ar no sistema, são efetuadas por válvulas electropneumáticas.

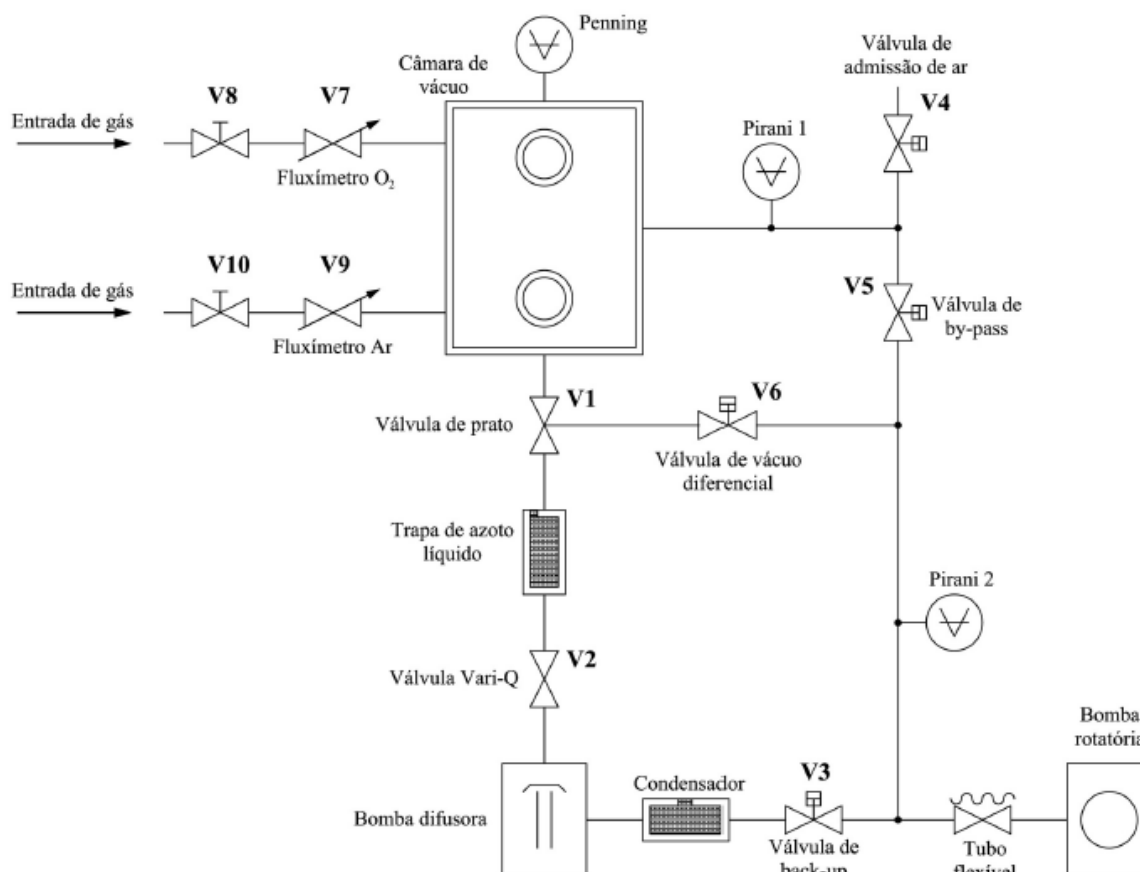


Figura 2.2 – Esquema do sistema de vácuo. Transcrito da referência [1].

Este sistema tem dois tipos de vacuómetro, *Pirani* e *Penning*. O primeiro faz as medições de pressão para o vácuo primário enquanto o segundo regista as medições de pressão para o alto vácuo. Como se pode verificar na Figura 2.2, o *Pirani 1* regista a pressão na câmara de vácuo e o *Pirani 2* regista a pressão de *back-up*. Por fim, o vacuómetro do tipo *Penning* faz as medições de pressão que se registam na câmara para o alto vácuo. Nos dois casos, os vacuómetros encontram-se calibrados para o ar. Os valores que são obtidos são mostrados numa unidade de leitura *Edwards 2005*.

A entrada de árgon é feita através de fluxímetros de leitura digital, em que estes permitem um fluxo de gás até  $1,92 \times 10^{-1} \text{ Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$  ou 115 *SCCM* e têm uma resolução de  $1,6 \times 10^{-4} \text{ Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$  ou 0,1 *SCCM*. Assim, a pressão da descarga será controlada pelo fluxo de gases que entram na câmara e pelo estrangulamento da bomba difusora através da válvula de alhetas [1, 3].

Para proceder à reativação do sistema de vácuo fez-se uma revisão ao sistema de bombeamento tendo-se verificado a necessidade de colocar óleo novo nas duas bombas de vácuo. Os medidores de vácuo foram igualmente examinados tendo-se procedido ao acerto dos pontos de pressão atmosférica e alto vácuo para a leitura do medidor *Pirani*. O medidor *Penning* foi desmontado e as suas peças limpas com álcool isopropanol em ultrassons.

Os testes iniciais de bombeamento da câmara demonstraram a existência de várias fugas tendo sido efetuado uma deteção de fugas no sistema e respetiva correção. Maior parte das fugas de vácuo

foram corrigidas substituindo os *o-rings* sendo a fuga mais significativa na válvula de prato entre a câmara e a bomba difusora que foi igualmente corrigida pela substituição do *o-ring*.

### 2.1.2 Cátodo magnetrão

O cátodo magnetrão é constituído pelo corpo, por o sistema magnético, por um alvo, suporte isolador e blindagem, sendo também necessário o arrefecimento a água. O sistema magnético é consituído por dois magnetos de forma cilíndrica, o material destes magnetos é NdFeB. A Figura 2.3 contém um esquema que representa a constituição dos dois cátodos magnetrão utilizados na realização deste projeto. Numa descarga, é no cátodo que se aplica um potencial negativo, ocorrendo uma tensão entre este e a câmara que se encontra ligada à massa, assim como a blindagem do cátodo [1, 3].

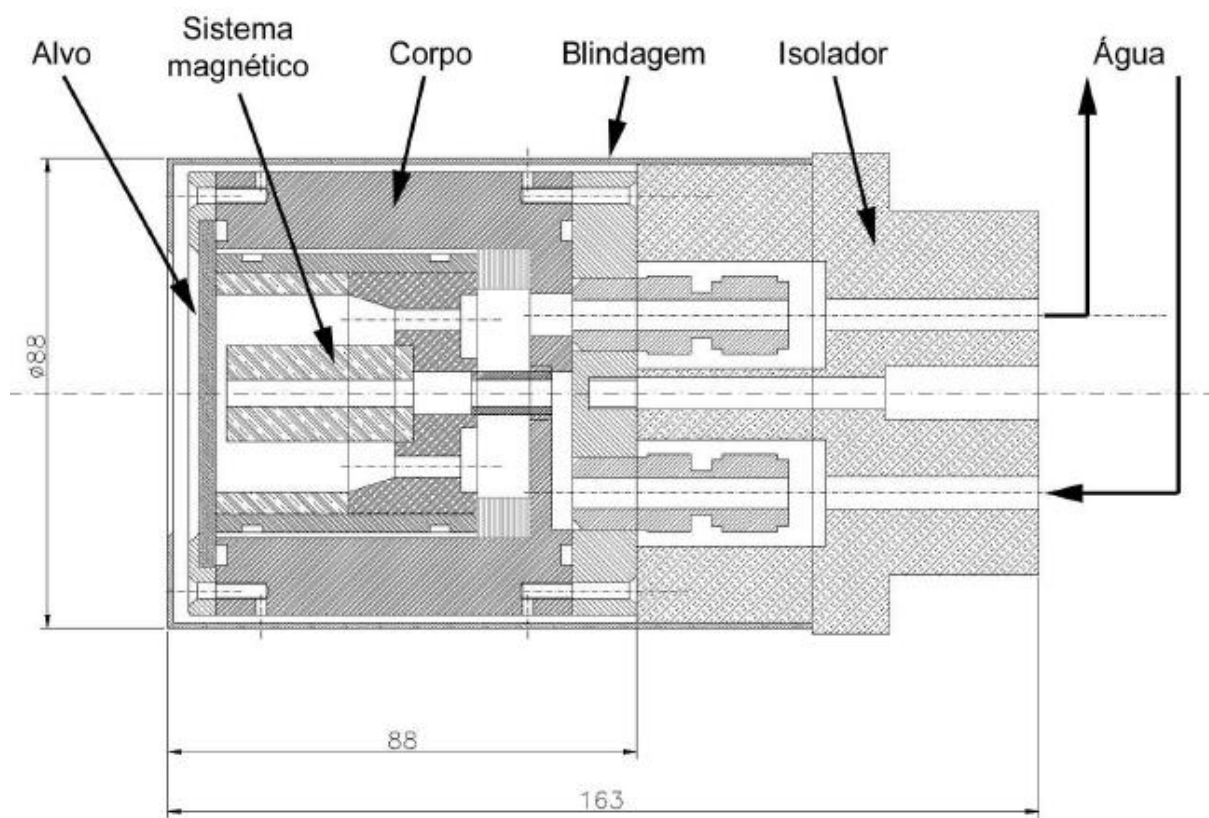


Figura 2.3 – Esquema em corte do cátodo magnetrão, com as cotas em mm. Transcrito da referência 1

Como se atingem altas temperaturas é necessário que se arrefeça o cátodo, o que é conseguido com um circuito contínuo de água. A água é introduzida no cátodo por um tudo de *Teflon* com um diâmetro de 6 mm onde a entrada/saída da câmara é feita através de flanges com interface *GyroLock*. A entrada e saída de água do cátodo também é feita com interfaces *GyroLock* em que estas se encontram soldadas a uma flange de adaptação ao corpo do cátodo. Para reduzir a corrosão dos

magnetos, existe no circuito de circulação de água um recobrimento, o que vai garantir uma maior duração dos magnetos [3].

Os cátodos foram examinados e verificou-se ser necessário substituir os magnetos e limpeza dos materiais dos cátodos assim como a substituição de alguns dos seus componentes. O sistema de arrefecimento foi testado para garantir a ausência de fugas do circuito de arrefecimento para o interior da câmara quando a operar em alto vácuo.

### **2.1.3 Co-deposição com dois cátodos**

No sistema utilizado, a descarga luminescente tem o auxílio do campo magnético para efetuar a pulverização. O sistema magnético tem por base a utilização de magnetos permanentes que vai permite uma maior facilidade no controlo do campo magnético. O regime luminescente anómalo em que foram feitas as descargas proporciona uma deposição uniforme dos filmes desejados, pois a sua configuração magnética proporciona que a corrente e a descarga sejam concentradas numa área restrita do alvo. A co-deposição com dois cátodos DC magnetirão, com fontes de tensão independentes, permite o controlo em tempo real da taxa de deposição dos dois cátodos, de modo simultâneo e independente.

As fontes de tensão utilizadas nas descargas são ambas de corrente contínua, da marca *Huttinger*, modelos *PFG 2.500 DC* e *PFG 10.000 DC*. Ambas funcionam com uma tensão máxima de 1.000 V e potências de 2,5 kw e 10 kw, respetivamente [1].

Na Figura 2.4 encontra-se representado o esquema de co-deposição com dois cátodos que foi montado para ser utilizado neste projeto.

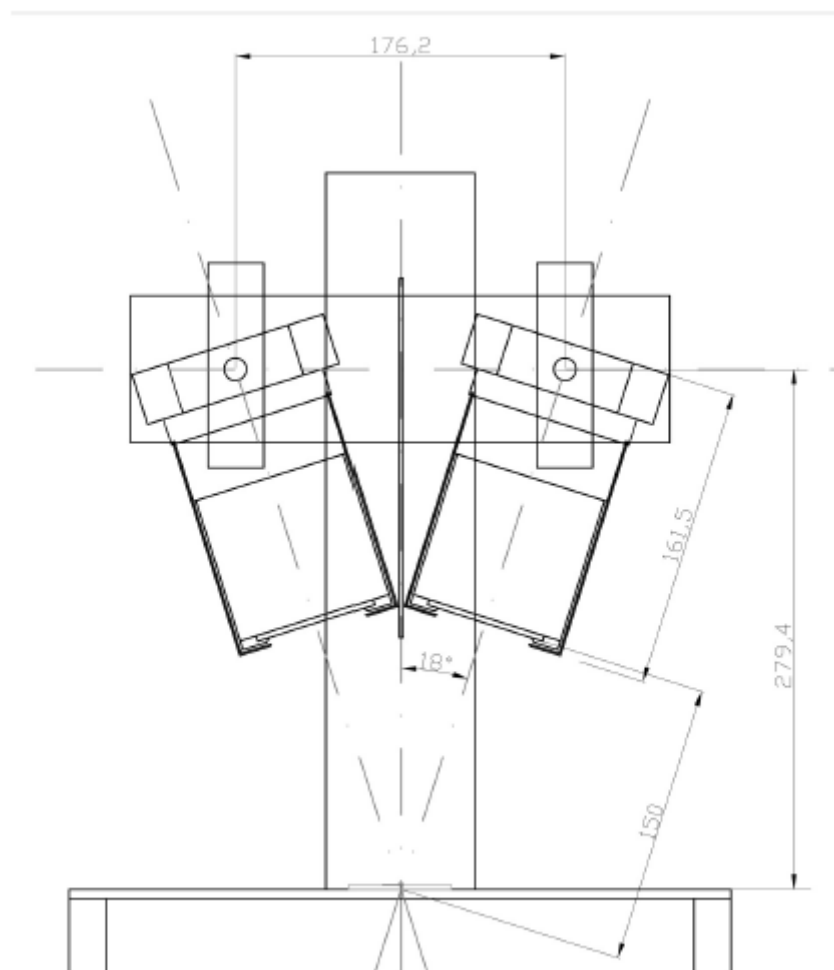


Figura 2.4 - Esquema de montagem com os dois cátodos com as cotas em mm. Transcrito da referência [1].

Os substratos utilizados foram lamelas de vidro. A pressão de trabalho escolhida para a obtenção dos filmes foi de  $3 \times 10^{-3}$  mbar, pressão em que se consegue obter descargas estáveis em ambos os cátodos, taxas de deposição altas e filmes com boa adesão.

No procedimento primeiro obtém-se vácuo primário na câmara com a bomba rotatória, isto é possível fechando a válvula de *back-up* e abrindo a válvula de *by-pass*. Quando no *Pirani 1*, que se encontra representado na Figura 2.2, se ler uma pressão no valor de  $\sim 10^{-2}$  mbar, fecha-se a válvula de *by-pass*, abre-se a válvula de *back-up* e de seguida abre-se a válvula de prato. Assim, a partir deste momento, para se fazer a leitura da pressão utiliza-se o *Penning*, que se encontra representado na Figura 2.2. De seguida, espera-se aproximadamente 3 horas até que a pressão na camara estabilize na casa dos  $\sim 10^{-6}$  mbar. O passo seguinte consiste em restringir o fluxo da bomba difusora através da válvula de alhetas. No fluxímetro de árgon coloca-se o fluxo pretendido até que a pressão na câmara, lida através do *Pirani 1*, esteja na ordem dos  $10^{-3}$  mbar. Finalmente, com as fontes ligadas e a operar através da interface *RS-232*, executam-se as descargas para a produção dos filmes em estudo com a



utilização de um programa computacional desenvolvido em *LabView* para controlar os dois cátodos de forma separada e independente.

Durante a realização do projeto verificou-se uma falha na comunicação entre o computador e a fonte PFG 10.000 DC. Após testes exaustivos de todo o sistema desde o programa computacional de controlo à operação da própria fonte tendo-se concluído ser um problema no módulo de comunicação RS-232 da fonte de tensão tendo sido necessário o envio da fonte para reparação. Aproveitou-se o tempo sem fonte para otimizar o programa de controlo e garantir a impossibilidade do programa de controlo aceder simultaneamente às duas portas de comunicação RS-232 que poderia causar conflitos.

Já na fase final do projeto a fonte PFG 2.500 DC passou a ter um comportamento instável durante a descarga indiciando um possível problema ao nível semelhante ao registado na fonte PFG 10.000 DC ou um na eletrónica de controlo e supressão de arcos da fonte. Não havendo tempo útil para proceder ao arranjo da fonte foi usada uma fonte de tensão idêntica emprestada pelo grupo de TileCal/ATLAS do LIP. Embora sendo uma fonte de tensão do mesmo modelo esta demonstrou ter um intervalo menor de operação estável para as mesmas condições tendo sido necessário produzir filmes com gradientes de composição maiores reduzindo o número de camadas.

#### 2.1.4 Filmes obtidos

Na obtenção dos filmes foram utilizados alvos com uma forma de disco como se pode ver na Figura 2.5.



Figura 2.5 – Alvos utilizados no trabalho realizado: Cobre, Alumínio e Titânio, respetivamente.

Os alvos catódicos foram adquiridos á empresa *Goodfellow* e as suas características encontram-se descritas na Tabela 2.1. Estes filmes foram depositados sobre lamelas de vidro.

Os alvos catódicos de cobre foram utilizados para fazer os testes necessários à componente experimental deste projeto. Os restantes materiais foram utilizados na obtenção de dados experimentais visto que os seus filmes tem uma maior utilização pela indústria.

Tabela 2.1- Características dos alvos catódicos

<b>Material</b>	<b>Pureza</b>	<b>Diâmetro (mm)</b>	<b>Espessura (mm)</b>
<b>Cobre</b>	99,99%	64,5±0,5	3.2±0,5
<b>Alumínio</b>	99,99%	64,5±0,5	3.2±0,5
<b>Titânio</b>	99,99%	64,5±0,5	3,0±0,5

Antes da deposição dos filmes binários os substratos de vidro foram limpos primeiro por imersão em acetona e em seguida foram colocados numa tina de ultrassons durante 5 minutos, aproximadamente. Após este passo, o substrato vai ser limpo através da passagem por álcool isopropílico e seco com azoto gasoso, antes ser colocado na câmara de deposição.

## 2.2 Sistema de espectroscopia ótica de emissão

A aquisição do espectro de emissão ótica foi obtida através da fibra ótica, *FU-UV600-2* da *Avantes*, fora de vácuo em contacto com uma das janelas da câmara de vácuo e o espectro adquirido pelo espectrómetro *AvaSpec-3648-USB2 7.0* da *Avantes*.

O controlo do espectrómetro e a aquisição foram efetuados através do *LabView* que foi implementado para este projeto.

Para tornar o controlo e aquisição do espectrómetro mais eficiente e relacionada com as especificações deste trabalho foi desenvolvida uma aplicação num programa, baseada no *LabView 13.0* e recorrendo às *Dynamic Link Libraries* do fabricante (*Avantes*). Na Figura 2.6 encontra-se representado o sistema de espectroscopia ótica de emissão implementado, este consiste numa janela instalada na câmara de vácuo, à qual se anexou uma fibra ótica para coleção e transporte da radiação emitida nas descargas até um espectrómetro *AvaSpec-3648*. O controlo do espectrómetro e a aquisição dos espectros foram realizados por ligação *USB* com um computador através de uma ferramenta implementada em software *LabVIEW*.

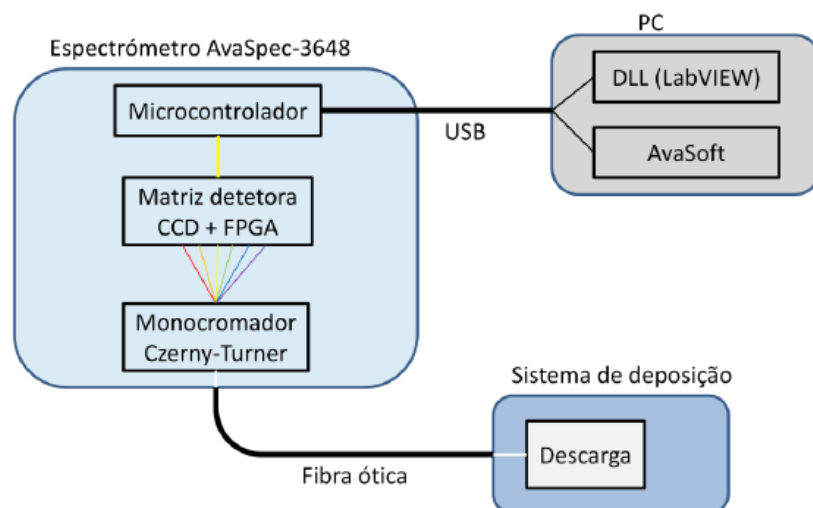


Figura 2.6 – Esquema do fluxo de informação entre o sistema de aquisição de espectros óticos e o sistema de deposição. Transcrito da referência [24].

Para a captação da luz da descarga foi decidido usar uma das janelas de pirex na porta do sistema por ser a única com linha de vista para a descarga e permitir não ser necessário projetar um sistema com introdução da fibra ótica para dentro de vácuo. A fixação da fibra foi conseguida recorrendo a um adaptador produzido num outro projeto [24]. Para a fixação deste adaptador/fibra à porta e garantindo que não existia alterações de posição da fibra e a correta perpendicularidade entre esta e a janela utilizou-se um processo um pouco rudimentar, que será melhorado em ações futuras.

### 2.2.1 Especificações do espectrómetro ótico

O espectrómetro utilizado neste trabalho foi o espectrómetro de fibra ótica *AvaSpec-3648-USB2 7.0* da *Avantes*.

O espectrómetro utilizado é formado por um monocromador *Czerny-Turner* simétrico com uma entrada para a fibra ótica. O princípio de funcionamento deste monocromador baseia-se na radiação que entra pela slit de entrada ao ser refletida por um espelho côncavo é colimada numa grelha de difração. Esta reflete a luz incidente num ângulo dependente do seu comprimento de onda, por fim outro espelho côncavo foca a luz nele reflectida, conforme o seu grau de incidência, num plano focal. Neste plano com uma matriz detetora consegue-se assim “medir” a intensidade luminosa de cada componente da radiação [25]. Na Figura 2.7 é possível visualizar um esquema representativo deste monocromador.

O monocromador possui uma rede de difração com 300 linhas/mm, apresentando uma geometria otimizada que permite uma deteção espectral dos 200 aos 1100 nm.

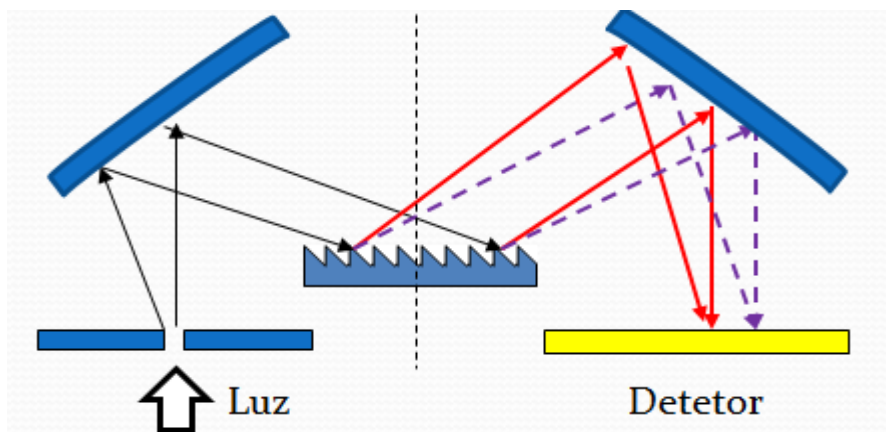


Figura 2.7 – Esquema de um Monocromador Czerny-Turner simétrico.

A rede encontra-se sobre uma matriz detetora CCD de 3648 pixéis que permite obter uma resolução de 0,34nm. O conversor analógico para digital (ADC) de 14bit a 1MHz permite um máximo de 16.384 contagens por pixel. A conexão USB do espectrómetro com o computador permite a transmissão de espectros em 3,7 ms. Um microcontrolador permite ainda a realização de médias de diversos espectros adquiridos, sem o consumo de tempo de envio de todos dados para o computador. As principais características técnicas deste espectrómetro encontram-se no anexo A.

## 2.3 Programa de controlo e aquisição

Para este trabalho foi necessário implementar um programa que, para além de controlar o processo de descarga, fizesse a obtenção do respetivo espectro. Assim, foi desenvolvido um programa em ambiente *LabView 13.0 32.bit*, da *NI*. A implementação do programa foi feita em instrumentos virtuais, *VI's*, que depois foram implementados em rotinas do *LabView* que se encontram disponíveis num pacote de interfaces do computador com o espectrómetro *AvaSpec da Avantes*.

Assim, o desenvolvimento do programa permitiu fazer as alterações necessárias a este trabalho, ao nível do programa de controlo e aquisição dos parâmetros da descarga que já se encontrava desenvolvido. Uma das alterações neste programa foi a implementação de uma *VI* que solicite ao controlador a introdução das portas de comunicação onde se encontra ligada cada fonte.

A alteração mais significativa foi a implementação de uma sub-rotina que faz a aquisição dos espectros óticos de emissão em cada patamar de deposição dos filmes binários e permite guardar esses dados num ficheiro *txt* definido pelo utilizador. Assim, a aquisição dos dados de espectroscopia ótica de emissão é efetuada simultaneamente com a aquisição das características elétricas de cada ponto da deposição.

De seguida é descrita a estrutura e funcionamento do programa desenvolvido. Começa-se por apresentar a interface com o utilizador, que se encontra na Figura 2.8.

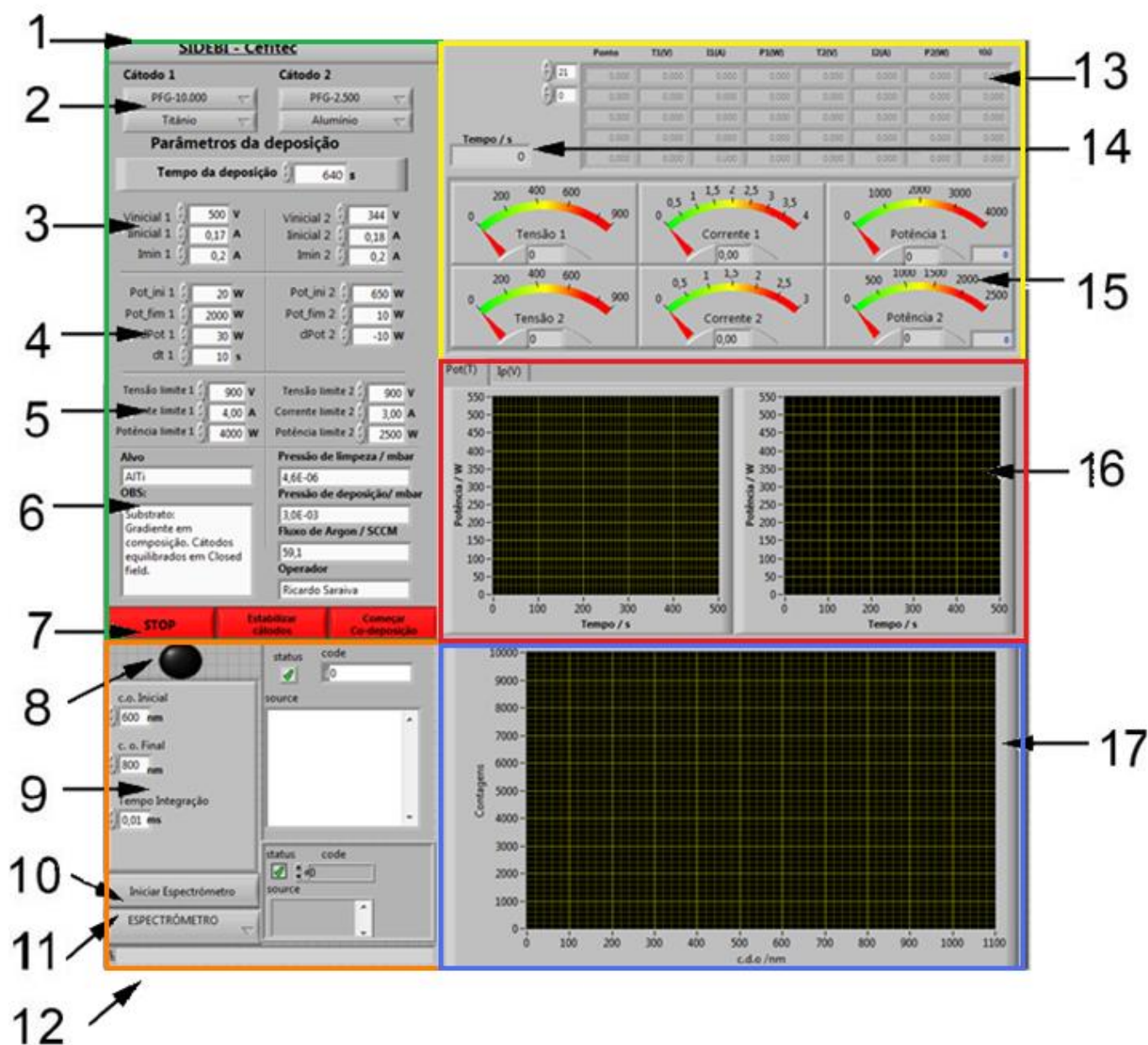


Figura 2.8 - Interface gráfica do programa de controlo da co-deposição para a produção de filmes finos e espectroscopia ótica de emissão. Na região a verde encontram-se os parâmetros e actuadores para controlo das fontes de tensão, na região a amarelo encontra-se uma tabela com os valores actualizados em tempo real, região laranja encontra-se os parâmetros para o controlo do espectrómetro, na região a vermelho é possível visualizar as curvas de potencia em função do tempo a serem adquiridas e na região a azul é possível visualizar a aquisição dos espectros.

As funcionalidades e actuadores são descritos na legendagem da Figura 2.8 que se segue:

1. Zona da interface que se destina á introdução de dados para o início do ensaio e da informação referente às fontes utilizadas que vai ser exportada para um relatório final.
2. Botões do tipo *pull-down* que permitem seleccionar o modelo da fonte de tensão a ser utilizada e o respetivo alvo que se encontra no cátodo associado à respetiva fonte, as opções de fonte são: as

fontes de corrente contínua da *Huttinger* modelos *PFG DC 2.500* e *10.000*; os alvos possíveis são o cobre, alumínio e titânio.

3. Secção de introdução dos parâmetros iniciais que são imediatamente aplicados aos cátodos quando se inicia o processo de estabilização dos mesmos.
4. Secção de introdução dos parâmetros das retas de potência *versus* tempo a serem aplicados aos cátodos, durante o processo de deposição do filme. Estes são: as potências iniciais, potências finais e incrementos de potência aplicáveis a cada cátodo, bem como o incremento no tempo.
5. Secção de introdução dos parâmetros limites ou valores máximos de tensão, corrente ou potência com que cada fonte pode trabalhar.
6. Campo com os dados complementares a introduzir no relatório produzido pelo *software* no fim do ensaio, são: Alvo, Pressão de Limpeza, Pressão de Deposição, Fluxo de árgon, Informação sobre o Operador e Observações
7. Botões que controlam as etapas do processo: Quando se aciona o botão de *Estabilizar cátodos*, o programa aplica os parâmetros iniciais da alínea 3. Estes valores são ajustados para estarem acima da tensão de disrupção, portanto a descarga é sintonizada no início desse processo. De seguida, é executado um programa que vai pesquisar a tensão de extinção e a corrente mínima em que a descarga se mantém acesa no limiar de extinção. Estes valores são registados, o sistema coloca as duas descargas nesse limiar de desaparecimento e fica à espera que o utilizador acione o botão de *Começar a codeposição*, para dar início ao procedimento de deposição do filme seguindo os parâmetros definidos na alínea 4.
8. *Led* que indica o estado em que se encontra o funcionamento do espectrómetro.
9. Secção de introdução dos valores de comprimento de onda inicial, final e o tempo de integração necessários ao arranque do espectrómetro.
10. Botão que inicia a aquisição de dados pelo espectrómetro.
11. Botão do tipo *pulldown* que permite ao utilizador seleccionar se pretende apenas fazer o controlo da co-deposição e obtenção de filmes binários com gradiente constante em composição, ou se pretende além do controlo da descarga obter a aquisição dos dados de espectroscopia ótica de emissão, a serem efetuados simultaneamente com a aquisição da curva característica *IP(V)* e adquirindo-se um espectro ótico em cada ponto da referida curva característica.
12. Endereço onde se encontram guardados os ficheiros dos espectros obtidos durante os ensaios efetuados.
13. Tabela com últimos cinco conjuntos de dados registados pelo programa. Esta tabela está constantemente a ser atualizada, o que vai permitir um acompanhamento dos parâmetros numéricos da descarga.
14. Neste campo é indicado o tempo decorrido desde o início da descarga.
15. Mostradores com ponteiros do tipo analógico que indicam os valores de tensão, corrente e potência em tempo real. Estes mostradores têm também um pequeno mostrador digital que indica

- a leitura efetuada e no caso do medidor de tensão há um segundo indicador digital a mostrar o valor de tensão que se encontra aplicado na descarga.
16. As curvas de potência em função do tempo,  $P(t)$ , de ambos os cátodos são aqui representadas graficamente em tempo real.
  17. Gráfico onde se apresenta o último espectro de emissão adquirido.

De seguida é feita uma breve descrição do funcionamento do programa utilizado na obtenção dos dados. O programa começa por iniciar as variáveis que foram colocadas pelo utilizador no painel frontal. De seguida surge um painel frontal de uma *subVI*, denominada DEFCOM, onde o utilizador define a porta de comunicação que se encontra associada às fontes, como se mostra na Figura 2.9.

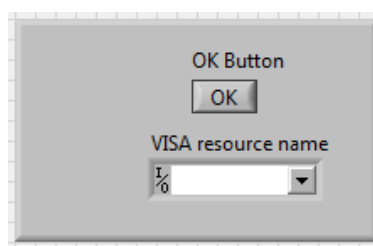


Figura 2.9 – Painel frontal da subVI de nome DEFCOM.

De seguida é pedido ao utilizador que escolha a pasta no computador onde pretende guardar os ficheiros que serão gerados pelo espectrómetro. O espectrómetro é iniciado e é pedido ao utilizador que configure a janela de trabalho do espectrómetro como mostra a Figura 2.10. O programa só avança para o próximo passo se o utilizador clicar no botão enviar, o que permite o envio da nova ou a antiga configuração da janela, e no botão terminar por esta ordem. Se o espectrómetro tiver sido iniciado corretamente o atuador com o número 8 da Figura 2.8 ficará a piscar.

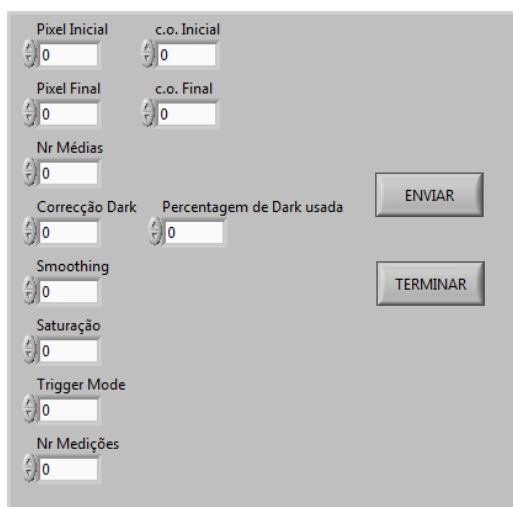



Figura 2.10 – Painel frontal da subVI de nome OCESPECTROMETRO.

Posteriormente dá-se a inicialização das fontes individualmente, onde são escritos na fonte os valores da tensão inicial e os limites da potência, corrente e tensão. Caso ocorra algum erro, o programa mostra uma janela que indica ao utilizador se a fonte não confirma a atualização dos valores inseridos.

De seguida é necessário que o utilizador carregue no botão de estabilizar cátodos e de imediato é feita a sua estabilização de forma individual, em que as fontes são colocadas a uma tensão máxima de 1000 *volts* e é feita uma diminuição da tensão até que se atinga uma corrente limite de 0,03 A para o cátodo que se encontra associado à fonte *PFG de 2500 DC* e uma corrente limite de 0,07 A para o cátodo que se encontra associado à fonte *PFG de 10000 DC*.

Terminado este passo, o programa espera a autorização para iniciar a deposição, que é iniciada com um clique no botão *Começar co-deposição*. Assim, os cátodos vão estar com as potências que se encontram na secção com o número 4 da Figura 2.8, sendo realizada a aquisição do primeiro espectro ótico. Quando se procede o incremento de potência ou à sua diminuição, é definido uma variação temporal, que no painel frontal é denominado pelo botão . É neste intervalo de tempo que se faz a aquisição dos espectros óticos, assim garante-se que os espectros obtidos correspondem à potência recebida pelos cátodos naquele instante e não quando se procede a variações das potências recebidas pelos cátodos. Os dados adquiridos dos espectros óticos de emissão são guardados no computador sempre que a aquisição de cada espectro termina. Em relação ao processo de co-deposição, é realizado o registo das correntes, tensões e potências debitadas por cada fonte. Os dados estão sempre a ser atualizados e representados graficamente em tempo real no ecrã do computador, permitindo acompanhar a evolução dos dados na obtenção dos filmes e observar se o processo está a decorrer como esperado. No final de cada ensaio, independentemente deste ter sido bem-sucedido a aplicação abre de forma automática uma caixa de diálogo que solicita o nome do ficheiro e a pasta onde se pretende guardar o relatório com os dados do ensaio executado.



### 3 Dados Experimentais

#### 3.1 Características macroscópicas dos filmes

O conjunto de filmes, com gradiente de composição constante, produzidos neste projeto, explora o sistema formado por Alumínio e Titânio e é constituído pelos filmes 01AlTi, 02AlTi, 03AlTi e 01TiAl.

As deposições foram realizadas com uma pressão na ordem dos  $10^{-3}$  mbar e os tempos de deposição variaram entre 200 e 590 segundos. Os três primeiros filmes foram obtidos em condições equivalentes. Os filmes 01AlTi e 01TiAl apresentam uma espessura final estimada de 1327 nm e 1742 nm, respetivamente. A Tabela 3.1 resume os conjuntos dos filmes apresentados, onde os dados referentes à espessura e à composição são estimados a partir dos dados experimentais recolhidos durante as deposições e curvas de calibração da taxa de deposição em função da potência elétrica obtidas em trabalhos anteriores [1].

Tabela 3.1 – Características dos filmes produzidos

Filme	Gradiente constante	Espessura Estimada	Composição média
01 AlTi	Al sobre o substrato e Ti à superfície	1327 nm	0,66Al/0,34Ti
02 AlTi	Al sobre o substrato e Ti à superfície	979 nm	0,61Al/ 0,38Ti
03 AlTi	Al sobre o substrato e Ti à superfície	1029 nm	0,61Al/ 0,38Ti
01 TiAl	Ti sobre o substrato e Al à superfície	1742 nm	0,63Ti/0,37Al

Os parâmetros das descargas registados pelo programa durante a deposição destes filmes estão discriminados em pormenor nas tabelas de dados incluídas nos relatórios das deposições, que se encontram nos apêndices A.1, A.2, A.3 e A.4.

A partir dos dados registados nos relatórios, referentes a cada filme, verifica-se o comportamento linear da potência debitada na descarga com o tempo, em ambos os cátodos. Na Figura 3.1 e Figura 3.2, é apresentado o gráfico da potência em função do tempo onde se verifica o comportamento quase linear da potência dos filmes 01TiAl e 02AlTi. Também é possível ver os perfis de subida e descida de potência dos dois cátodos com os dois alvos catódicos, Alumínio e Titânio.

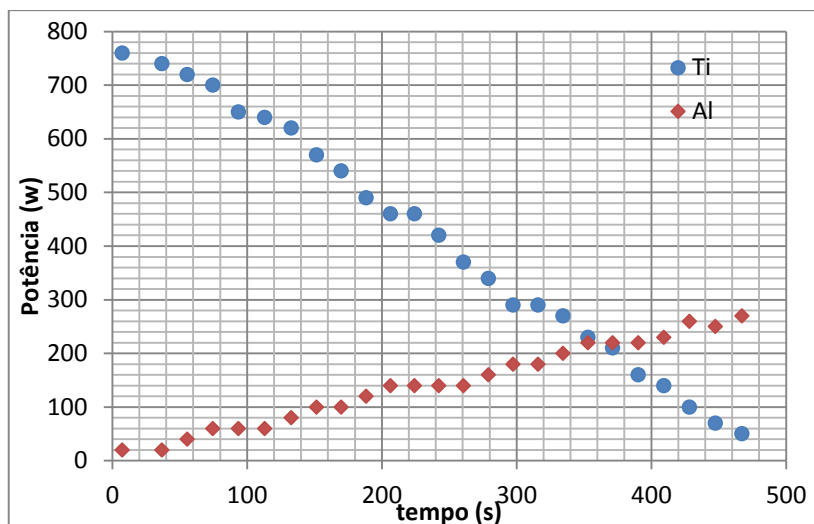


Figura 3.1 – Gráfico da potência em função do tempo do filme 01TiAl.

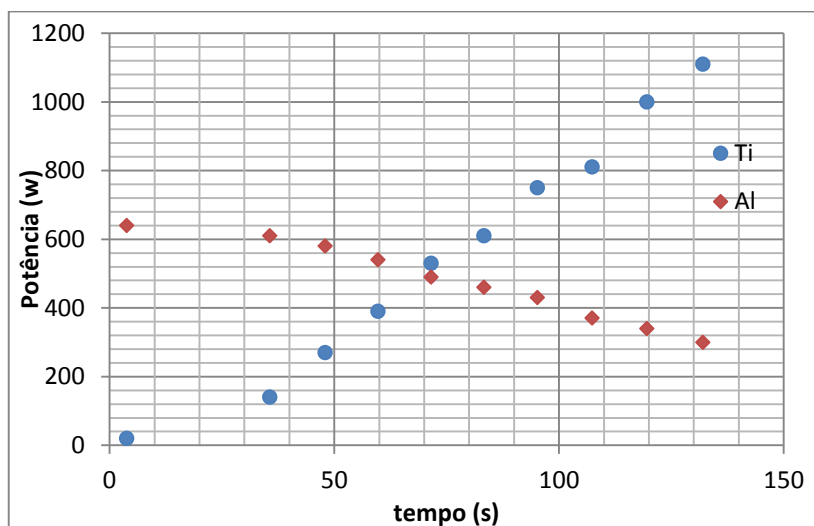


Figura 3.2 – Gráfico da potência em função do tempo do filme 02AlTi.

### 3.2 Espectroscopia ótica de emissão e a sua relação com a deposição

Os espectros óticos de emissão foram adquiridos simultaneamente com a aquisição das características elétricas de ambos os cátodos durante a deposição dos filmes binários. O volume de plasma observado corresponde à região central de descarga, com um diâmetro de 2 cm.

A análise dos espectros obtidos foi realizada com recurso ao programa *Spectrum Analyser 1.7*. Este programa permite a visualização dos espectros, bem como a identificação dos elementos responsáveis pelas linhas atômicas presentes. A Figura 3.3 apresenta um espectro ótico de emissão típico que se obtém nestas descargas.

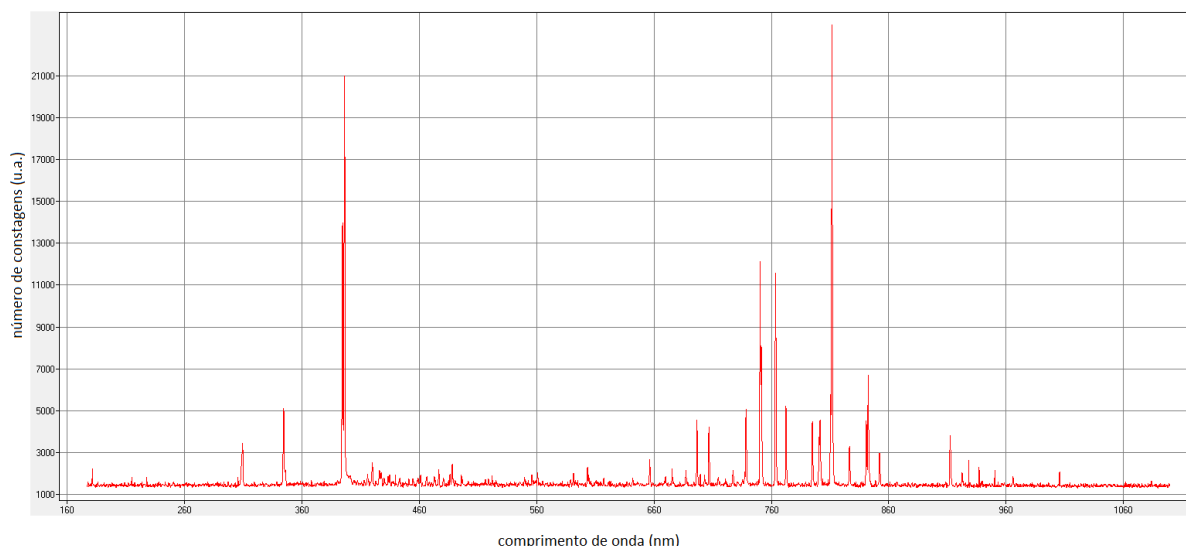


Figura 3.3 – Espectro óptico de emissão típico de uma descarga realizada durante este projeto.

A identificação dos elementos pelas linhas atômicas deste programa é realizada com recurso a uma base de dados que acompanha o programa e que foi adaptada da base de dados do *NIST (National Institute of Standards and Technology)*. Antes da análise dos dados, a intensidade registada é dividida pelo tempo de integração de forma a possibilitar a comparação observações obtidas a diferentes tempos de integração. É igualmente removida a linha de fundo, usando o valor médio das intensidades entre os 176 e 200 nm uma vez que esta região do espectro apresenta-se sem sinal e serve como referencial para o nível de ruído. Para realizar toda esta análise foi implementada uma rotina em *Mathematica*, ver apêndice B.1, que normaliza a intensidade dos espectros e retira a linha de fundo.

Com o objetivo de comparar o comportamento das características elétricas da descarga com as curvas das intensidades luminosas dos vários elementos em cada tipo de descarga foram escolhidas as linhas atômicas de cada material de alvo catódico que fossem observáveis num grande intervalo de potências e que não apresentassem sobreposições com linhas dos outros elementos.

Assim a identificação das linhas atômicas do Titânio foi feita recorrendo a um espectro ótico em que o cátodo de Titânio tinha uma potência elétrica alta e o cátodo de Alumínio uma potência baixa perto da extinção da descarga. Foi utilizado o primeiro espectro ótico da deposição do filme 01TiAl para esse efeito para fazer a identificação das linhas atômicas que pertencem apenas ao Titânio e procedeu-se à escolha das mais intensas e que estejam de acordo com os dois critérios apresentados no parágrafo anterior. Na Figura 3.4 encontra-se representada uma parte de um espectro correspondente a uma deposição do filme 01TiAl utilizado na identificação das linhas atômicas do Titânio.

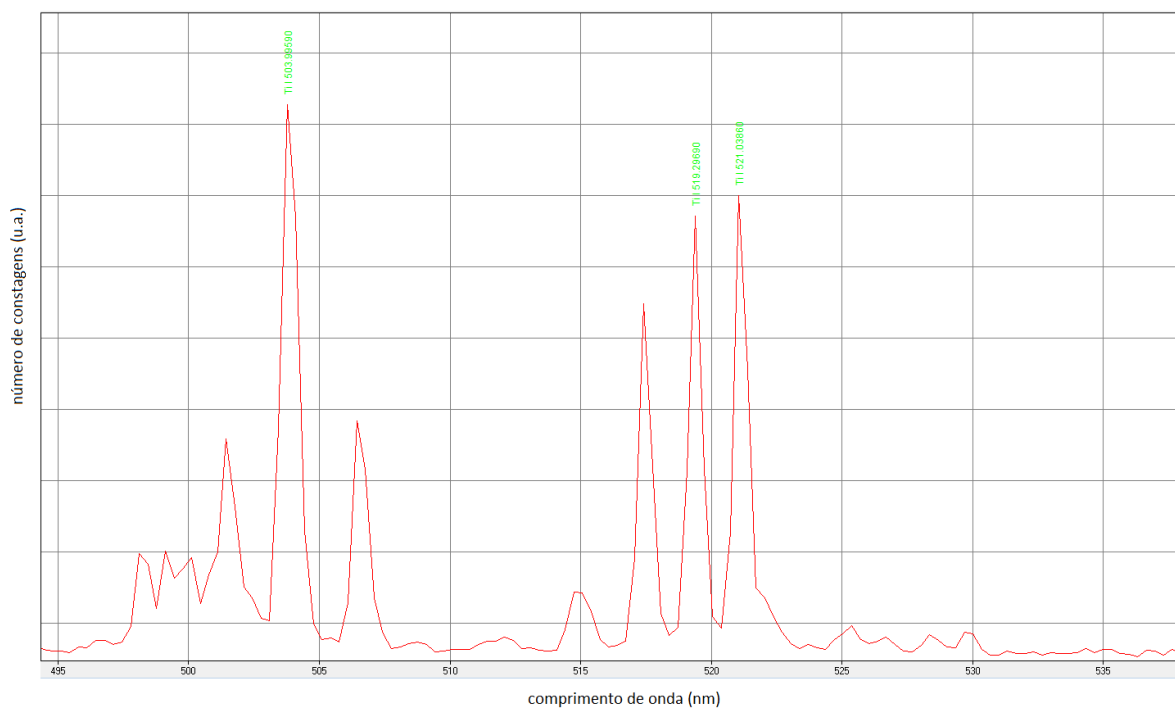


Figura 3.4 – Espectro óptico de emissão do plasma referente ao filme 01TiAl

Foi seguido o mesmo método para a identificação e escolha das linhas do Alumínio tendo-se utilizado o primeiro espectro do filme 02AlTi, ver na Figura 3.5, em que o cátodo de Titânio se encontra perto da extinção da descarga e o cátodo de Alumínio a uma potência elevada.

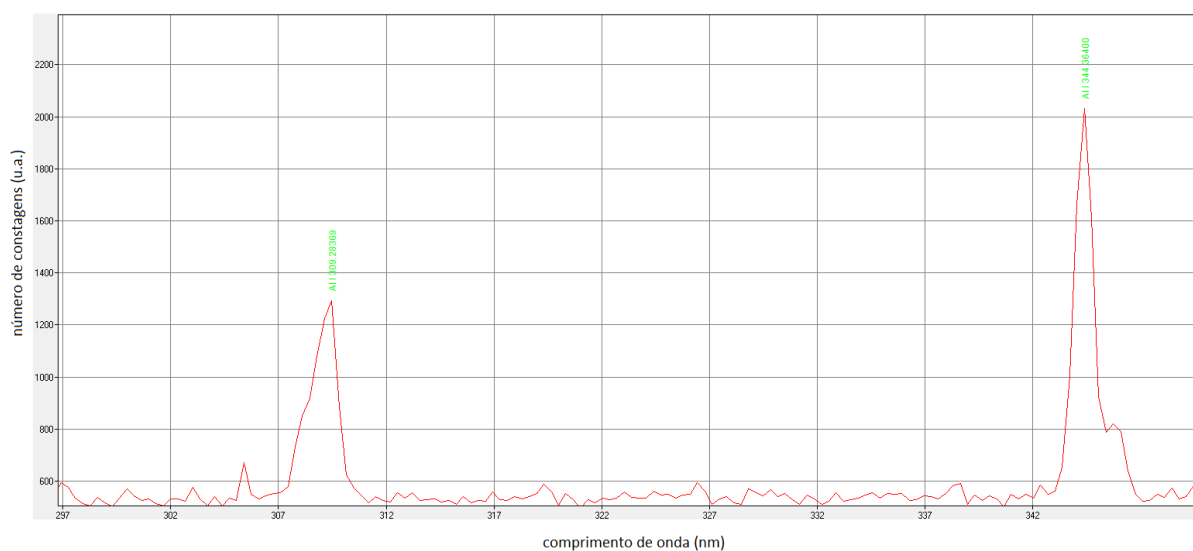


Figura 3.5 - Espectro óptico de emissão do plasma referente ao filme 02TiAl

Com esta informação e confirmação das características destas linhas na base de dados do *NIST* foram escolhidas duas linhas espectrais do Alumínio e três do Titânio cuja informação se encontra resumida na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Características das linhas atômicas dos elementos estudados na descarga retirado do *NIST*.  
Transcrito da referência [26].

<i>Ion</i>	<i>Observerd Wavelength (nm)</i>	<i>Relative Intensity</i>	<i>A<sub>ki</sub> (s<sup>-1</sup>)</i>	<i>E<sub>i</sub> (eV)</i>	<i>E<sub>k</sub> (eV)</i>
<i>Al I</i>	309,28386	20	1,16e+07	0,0138938	4,0214835
<i>Al I</i>	344,48650	6		0,0000000	3,5980720
<i>Ti I</i>	503,83970	3300	3,87e+07	0,0138938	3,8898561
<i>Ti I</i>	519,40340	180	6,18e+06	0,0000000	4,4893348
<i>Ti I</i>	521,12150	56	3,1e+05	0,8359952	3,2145098

Finalmente, foram escolhidas apenas as duas linhas do árgon, *Ar I*, mais intensas que se encontravam nos espectros, uma que transita para um estado metastável, no comprimento de onda de  $811,6\text{ nm}$ , e outra linha no comprimento de onda de  $750,4\text{ nm}$ . A Figura 3.6 apresenta um espectro em que as linhas dos vários constituintes da descarga se encontram identificadas.

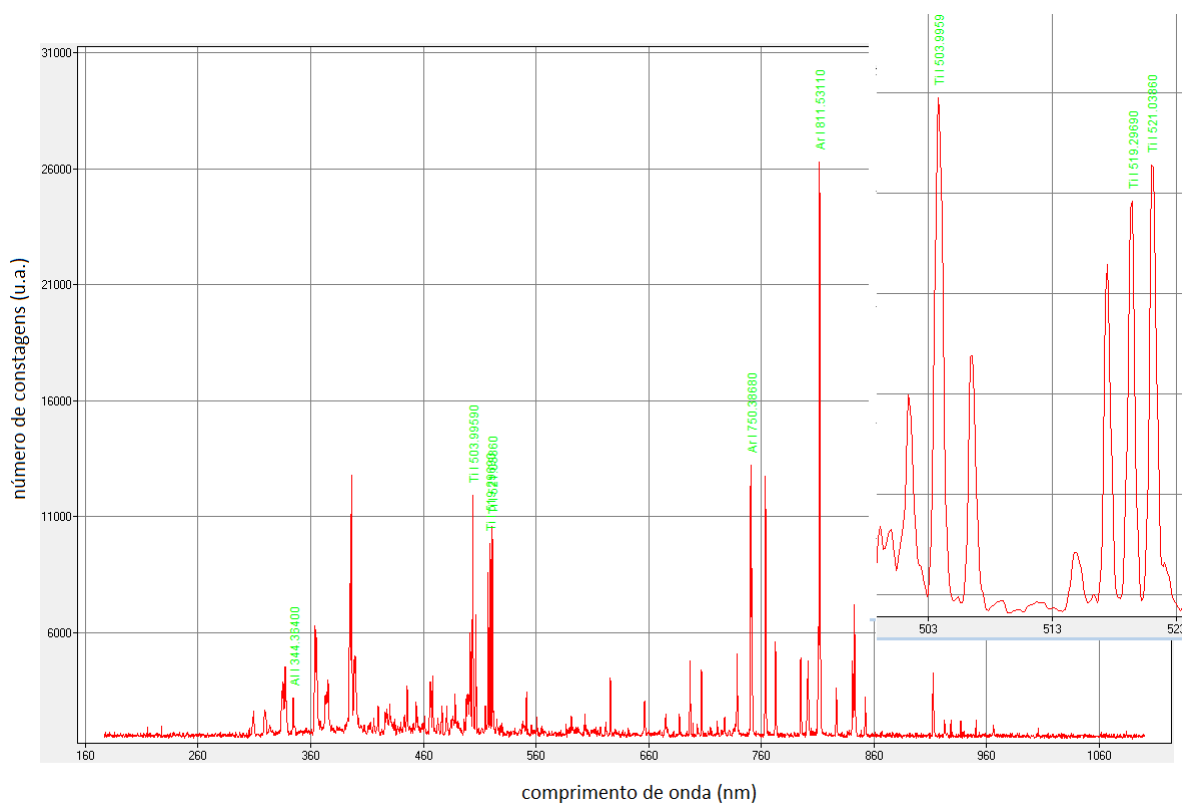


Figura 3.6 - Espectro ótico de emissão do plasma referente ao filme 03AlTi em que todos os elementos da descarga se encontram identificados.

Para recolher a informação das intensidades das linhas espectrais seleccionadas de cada metal foi desenvolvida uma rotina em *Mathematica*, ver apêndice B.2, que recolhe esses valores de cada ficheiro com a informação do espectro ótico obtidos durante a deposição de cada um dos filmes binários.

Com esta informação foi possível construir curvas de intensidades vs potência para cada filme e de seguida realizar a sua análise.

Relativamente ao filme 01TiAl, nesta deposição pretendeu-se produzir filmes que contenham uma percentagem maior de Titânio junto ao substrato e que terminem com uma percentagem maior de Alumínio. Assim, o cátodo com o alvo de Titânio recebeu uma potência de cerca de 820 *watts*, com uma diminuição em intervalos de 30 *watts*. É possível verificar, ver Figura 3.7, a existência de uma diminuição aproximadamente linear das intensidades das linhas de Titânio em função da potência aplicada no cátodo com o mesmo elemento. No cátodo com alvo de Alumínio verifica-se o inverso, começou-se por uma potência aplicada inicial de 20 *watts*, com aumentos de 10 *watts*. Observa-se que a intensidade das linhas de Alumínio aumentam de forma aproximadamente linear com a potência aplicada a partir de uma potência aproximadamente de 80 *watts*, como mostra a Figura 3.8, possível patamar a partir do qual o arranque de Alumínio do alvo passou a ser significativo.

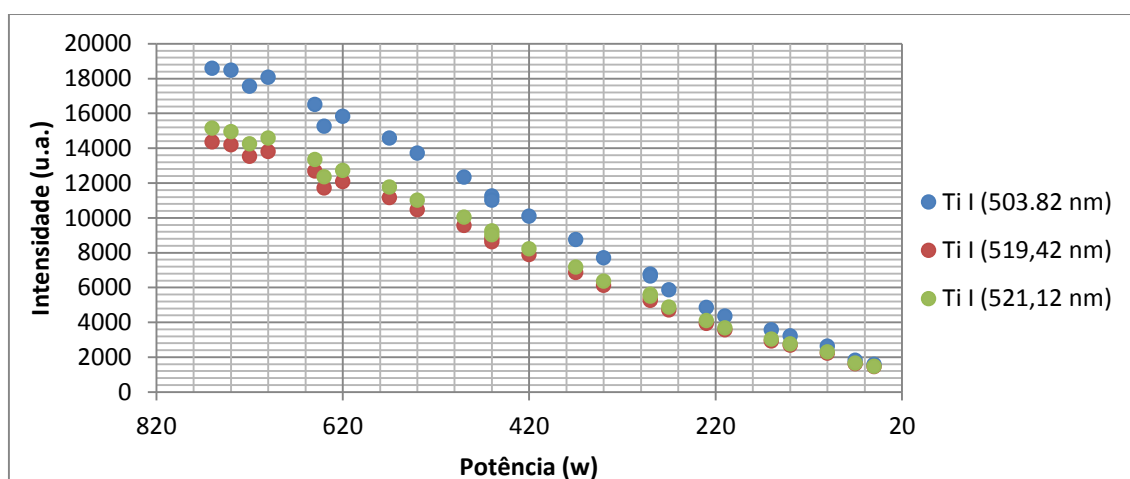


Figura 3.7 – Intensidade luminosa das linhas atômicas do Ti em função da potência do filme 01TiAl.

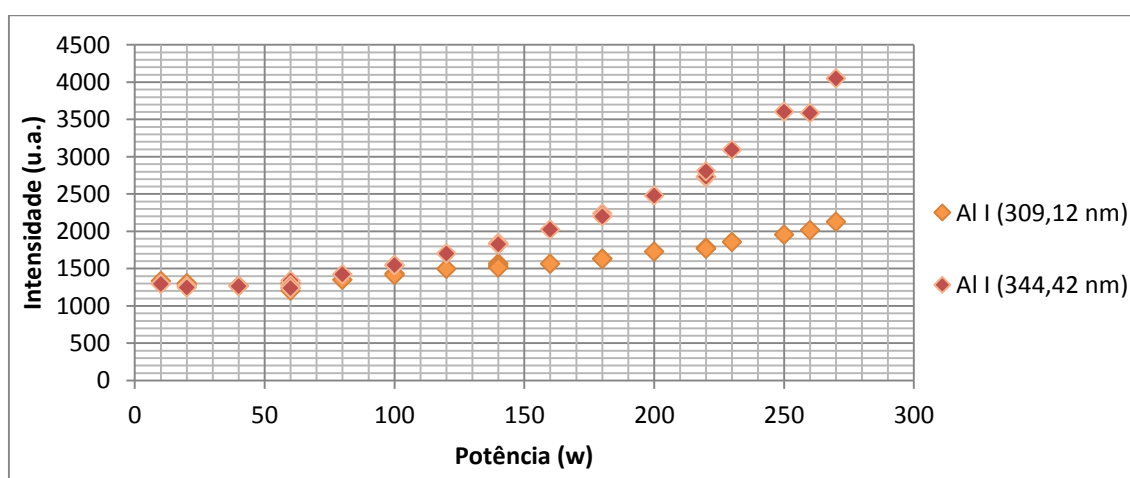


Figura 3.8 – Intensidade luminosa das linhas atômicas do Al em função da potência do filme 01TiAl.

De seguida são apresentados os resultados para os restantes filmes, 01AlTi, 02AlTi e 03AlTi. E estes foram estudados em conjunto, uma vez que seguem todo o mesmo procedimento. Nas Figura 3.9 e Figura 3.10 encontra-se representado a variação da intensidade linhas de Alumínio e Titânio em função da potência dos cátodos para o filme 01AlTi. Neste conjunto de deposições, foi aplicada, inicialmente, uma potência maior no cátodo com alvo de Alumínio e uma potência menor no cátodo com o alvo de Titânio para que os filmes produzidos nestas deposições tenham uma maior percentagem de Alumínio junto ao substrato e acabem com uma percentagem maior Titânio. Verificou-se que as intensidades das linhas de cada elemento acompanham de forma aproximadamente linear as variações de potência aplicada ao respetivo cátodo sendo que nestes filmes o Titânio aparenta ter um aumento mais significativo de arranque entre os 400 *watts* e os 600 *watts*, ver Figura 3.9 a Figura 3.14.

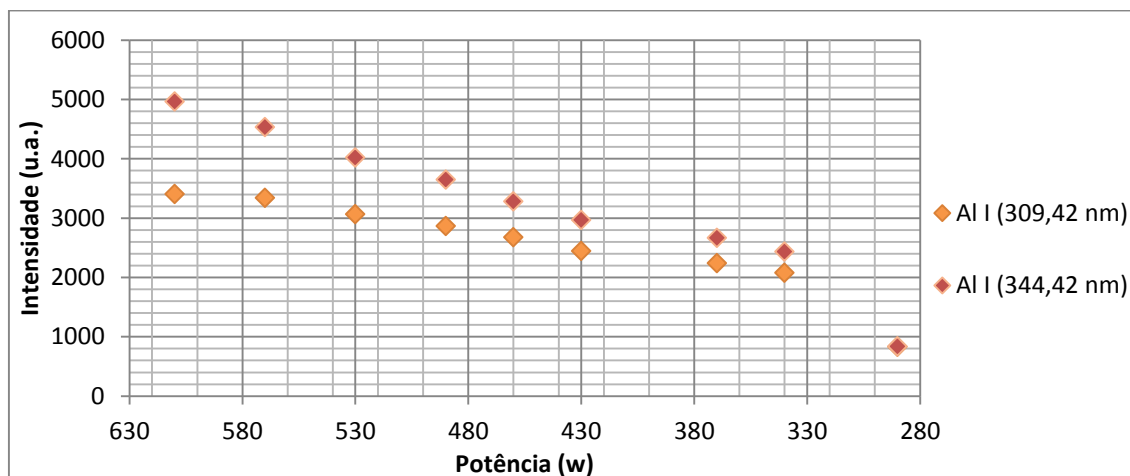


Figura 3.9 – Intensidade luminosa das linhas atômicas do Al em função da potência do filme 01AlTi.

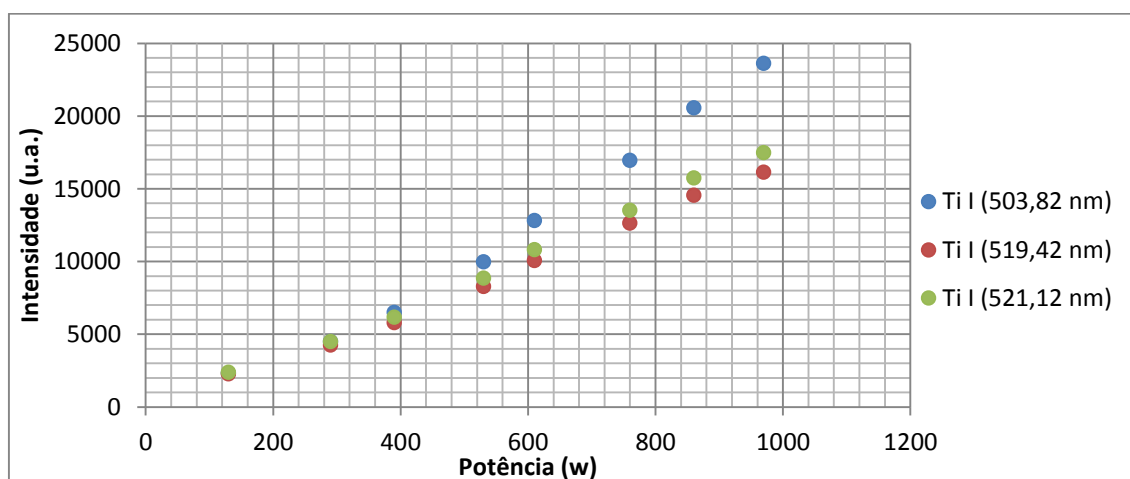


Figura 3.10 - Intensidade luminosa das linhas atômicas do Ti em função da potência do filme 01AlTi.

Os restantes filmes, nomeadamente, o 02AlTi e o 03AlTi apresentam curvas semelhantes ao filme 01AlTi e por isso aquilo que foi possível verificar neste filme também se verifica nos filmes 02AlTi e 03 AlTi, como se encontra representado nas Figuras 3.11, 3.12, 3.13 3.14.

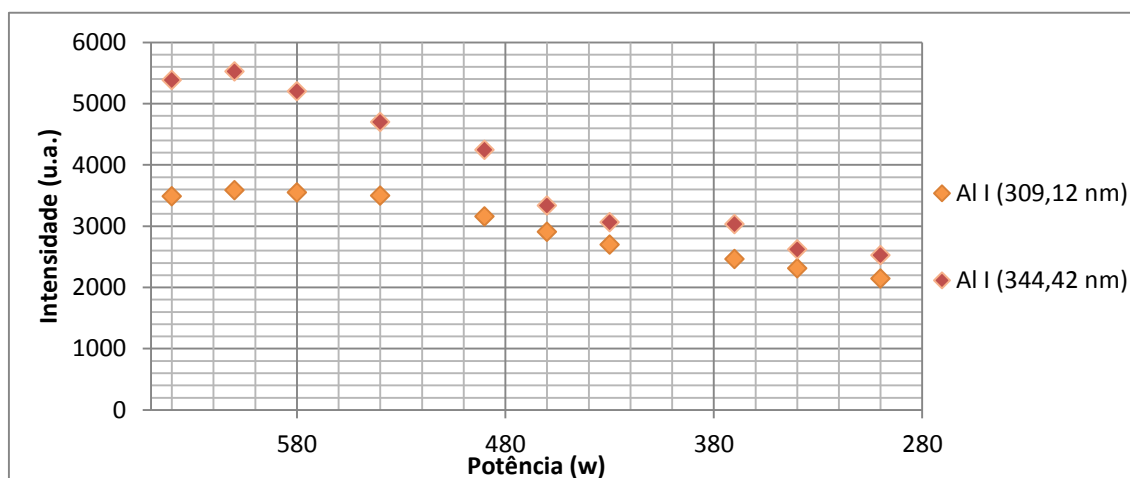


Figura 3.11 – Intensidade luminosa das linhas atômicas do Al em função da potência do filme 02AlTi.

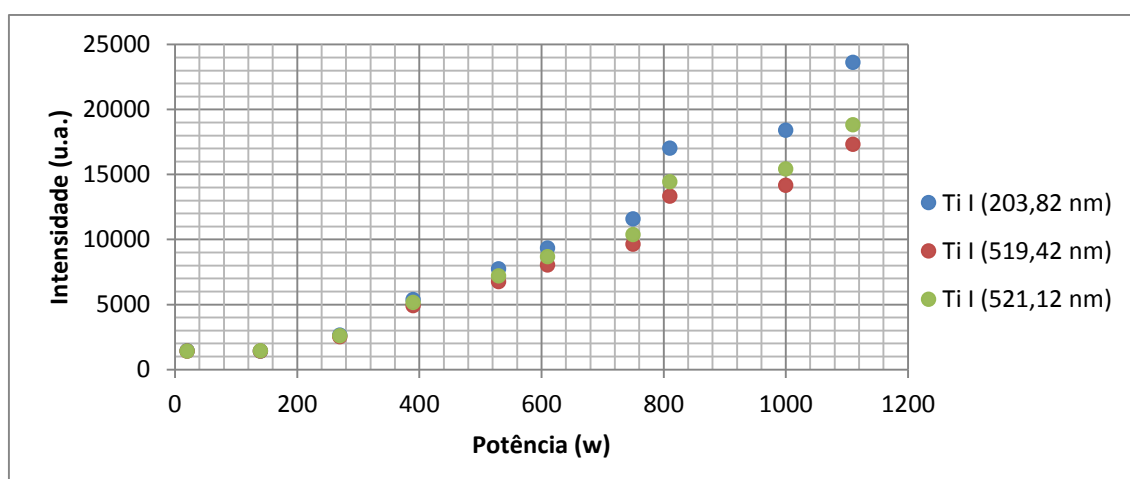


Figura 3.12 - Intensidade luminosa das linhas atômicas do Ti em função da potência do filme 02AlTi.

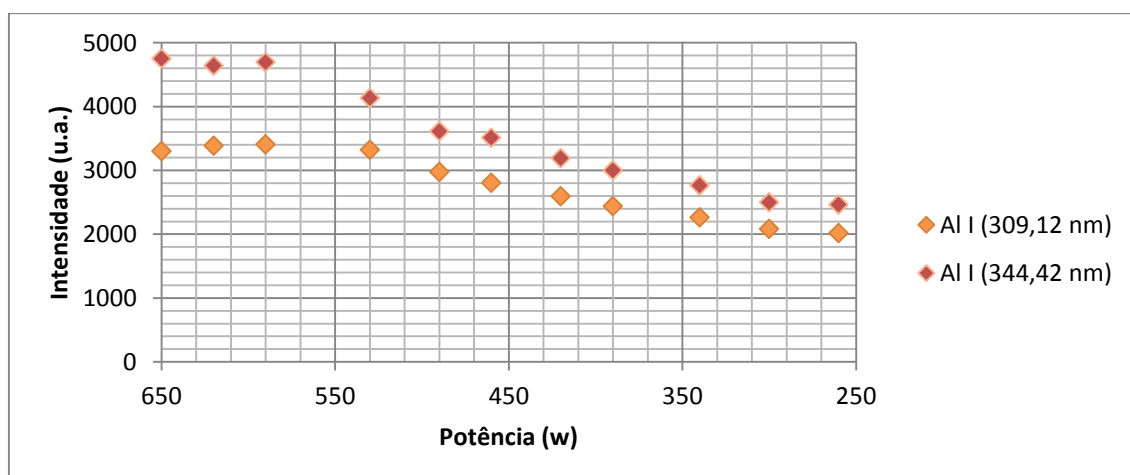


Figura 3.13 - Intensidade luminosa das linhas atômicas do Al em função da potência do filme 03AlTi.



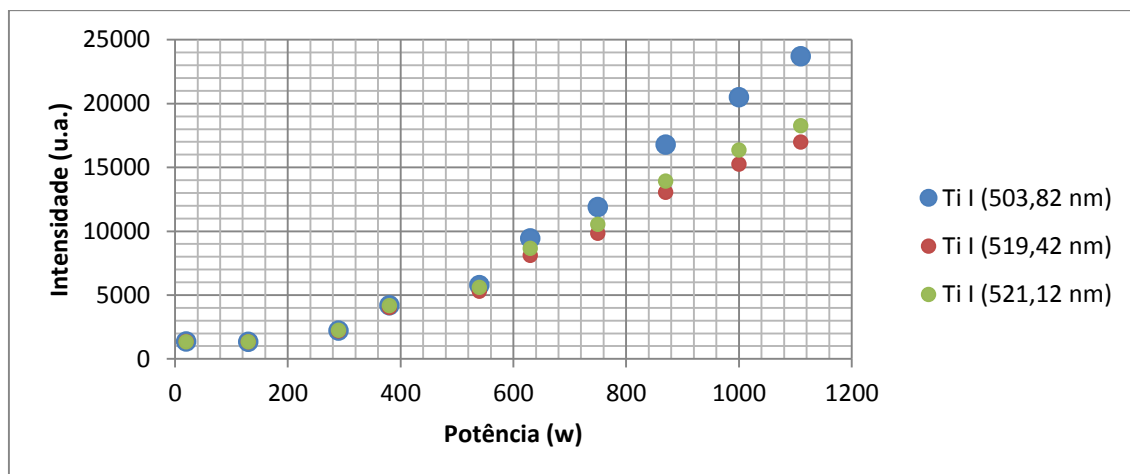


Figura 3.14 - Intensidade luminosa das linhas atômicas do Ti em função da potência do filme 03AlTi.

### 3.3 Composição dos filmes em RBS

Os filmes produzidos foram analisados através da técnica de *RBS* no *ITN* para análise de composição em profundidade, ver apêndice C.

A primeira observação que se pode fazer é que a análise de *RBS* identifica uma presença significativa de Oxigénio nos filmes. Nada no comportamento das descargas de deposição destes filmes, nem nas características dos espectros óticos indicam a presença de Oxigénio na atmosfera de descarga.

Para poder comparar as composições obtidas pelas análises de *RBS* com as estimadas pela calibração de taxas de deposição calculamos o peso relativo de cada um dos metais em relação apenas ao Titânio e Alumínio, removendo a influência do Oxigénio. Estas percentagens podem ser observadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Valores das composições dos filmes obtidos em RBS sem o peso relativo de oxigénio.

Camada	Peso relativo de Ti	Peso relativo de Al
<i>filme 01TiAl</i>		
1	93,51	6,49
2	63,73	36,27
3	25,85	74,14
<i>filme 01AlTi</i>		
1	8,57	91,43
2	30,26	69,74
3	71,14	28,86
<i>filme 02AlTi</i>		
1	2,10	97,63

<b>2</b>	21,53	78,15
<b>3</b>	20,66	79,33
<b>4</b>	38,54	61,46
<b>5</b>	65,69	34,31
<i>filme 03AlTi</i>		
<b>1</b>	2,05	97,95
<b>2</b>	9,70	90,30
<b>3</b>	37,84	62,39
<b>4</b>	62,52	37,48

Outra observação que se pode fazer é que o número de camadas por filme não é a esperada, sendo que a análise por *RBS* estima um número menor de camadas em cada filme daquelas que correspondem às estimadas recorrendo à calibração das taxas de deposição em função das potências aplicadas a cada cátodo [1].

Por fim a espessura total dos filmes estimada por *RBS* é menor que a estimada pelas calibrações da taxa de deposição. Esta diferença pode-se dever ao facto da espessura estimada pelo *RBS* ser obtida a partir de uma densidade de cada um dos metais que poderá não ser a correta para o filme fino binário. Para poder comparara os valores de composição obtidos pelos dois métodos normalizamos a espessura calculada por *RBS* à espessura obtida pelas curvas de calibração considerando uma relação de proporcionalidade direta. A comparação das camadas obtidas pelos dois métodos depois desta normalização pode ser observada nas Figura 3.15 a Figura 3.18.

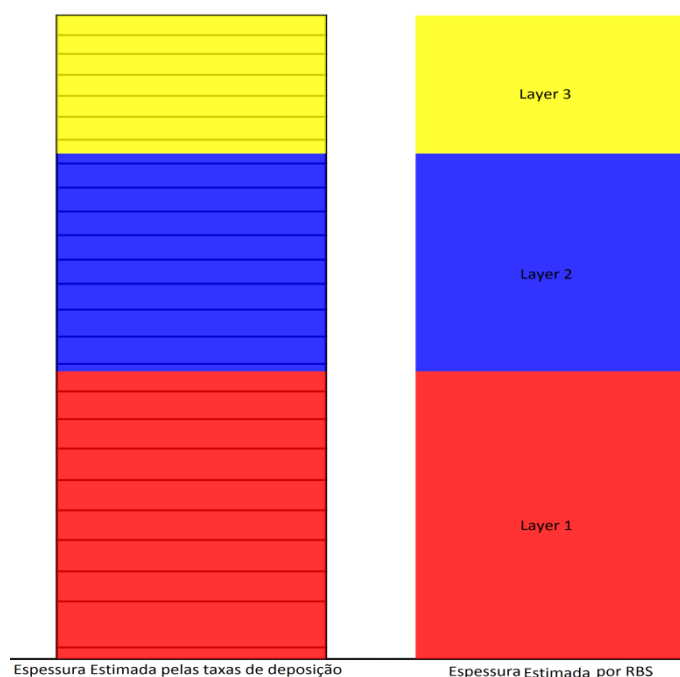


Figura 3.15 – Normalização das espessuras das camadas obtidas por RBS com as espessuras estimadas a partir das taxas de deposição para o filme 01TiAl.

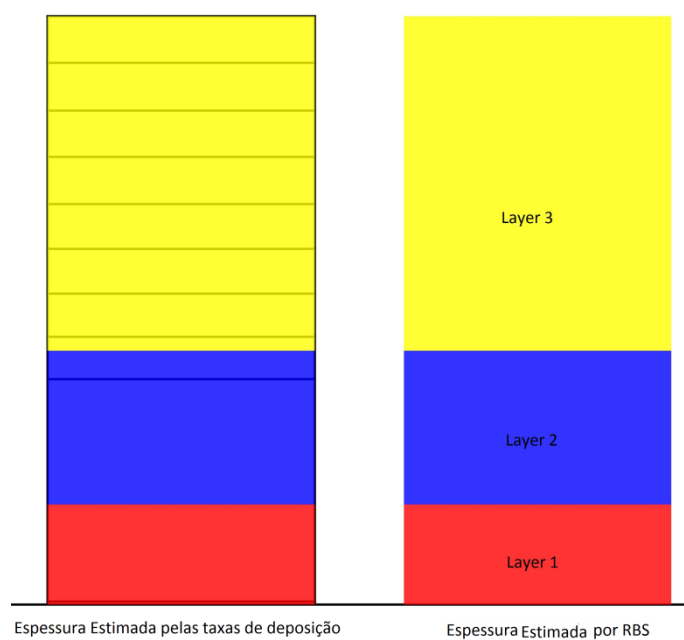


Figura 3.16 – Normalização das espessuras das camadas obtidas por RBS com as espessuras estimadas a partir das taxas de deposição para o filme 01AlTi.

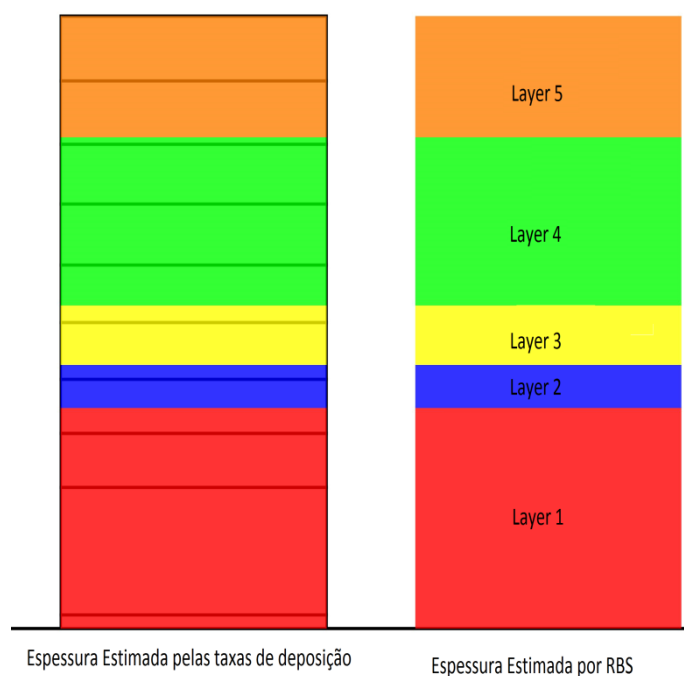


Figura 3.17 – Normalização das espessuras das camadas obtidas por RBS com as espessuras estimadas a partir das taxas de deposição para o filme 02AlTi.

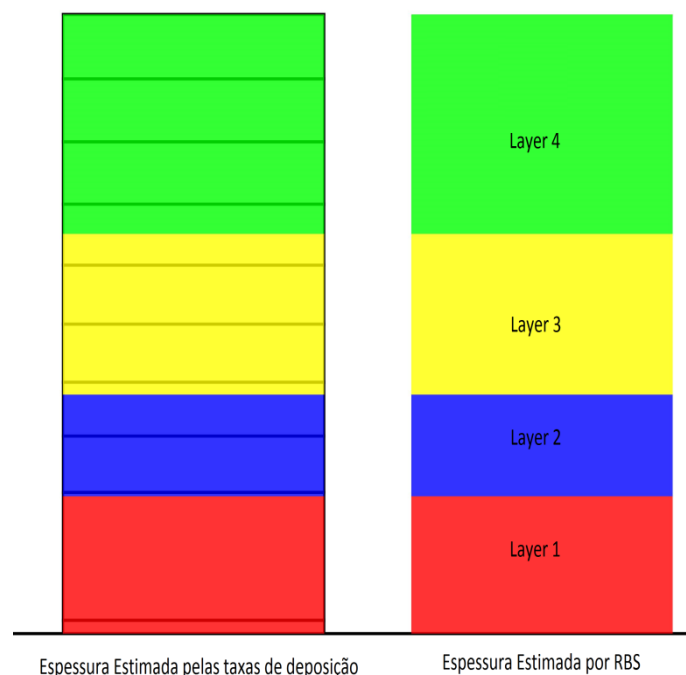


Figura 3.18 – Normalização das espessuras das camadas obtidas por RBS com as espessuras estimadas a partir das taxas de deposição para o filme 03AlTi.

As camadas estimadas a partir dos dados de *RBS* são o número mínimo de camadas que ajusta aos dados da análise da técnica e a diferença entre a estimativa de *RBS* e a de taxas de deposição poderá dever-se a gradientes de composição baixos que na análise dos dados de *RBS* tenhamos várias camadas com pequenas variações de composição aglomeradas numa camada.

Para comparação dos dois resultados calculou-se o valor médio da composição do conjunto de camadas aglomeradas numa única pelas análises de *RBS*, ver .

Tabela 3.4- Percentagens estimadas e percentagens detetadas no *RBS* de Ti e de Al em cada camada de cada filme

Percentagem de Ti estimada	Percentagem de Al estimada	Percentagem de Ti detetada no <i>RBS</i>	Percentagem de Al detetada no <i>RBS</i>	Diferença entre as percentagens para o Ti	Diferença entre as percentagens para o Al
<i>filme 01TiAl</i>					
85,54	14,64	93,51	6,49	7,97	8,15
56,44	43,55	63,73	36,27	7,29	7,28
14,17	79,01	25,85	74,14	11,68	4,87
<i>filme 01AlTi</i>					
10,4	89,6	8,57	91,43	1,83	1,83
24,882	75,118	30,26	69,74	5,378	5,378
50,332	49,668	71,14	28,86	20,808	20,808
<i>filme 02AlTi</i>					
17,92	82,08	2,1	97,63	15,82	15,55
40,3	59,7	21,5	78,15	18,8	18,45

<b>44,67</b>	55,33	20,66	79,33	24,01	24
<b>52,86</b>	47,14	38,54	61,46	14,32	14,32
<b>63,24</b>	36,76	65,69	34,31	2,45	2,45
<i>filme 03AlTi</i>					
<b>14,2</b>	86,23	2,05	97,95	12,15	11,72
<b>39,13</b>	60,56	9,7	90,05	29,43	29,49
<b>52,91</b>	46,79	37,84	62,39	15,07	15,6
<b>63,24</b>	36,76	62,52	37,48	0,72	0,72

Verifica-se que estas apresentam valores e comportamentos semelhantes indicando que de facto a análise de *RBS* estará a juntar várias camadas com ligeiras diferenças de composição em uma única.

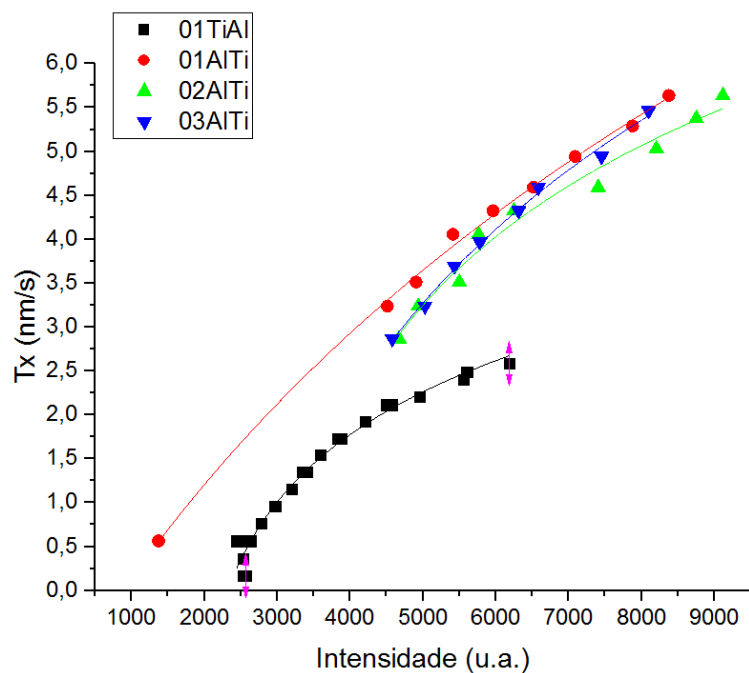
Com o objetivo de melhorar a precisão da análise da composição dos filmes binários produzidos neste projeto os filmes serão analisados pela técnica de *SIMS depth profile* no CEFITEC.

### 3.4 Correlação entre a taxa de deposição e Intensidade Espectroscópica das linhas dos elementos

A indentação dos picos foi feita através do programa *Spectrum Analyser*. Para se trabalhar os dados foi necessário criar rotinas no *Mathematica*, para normalizar os espectros, retirar as intensidades dos picos identificados e correlacionar essa informação com as taxas de deposição.

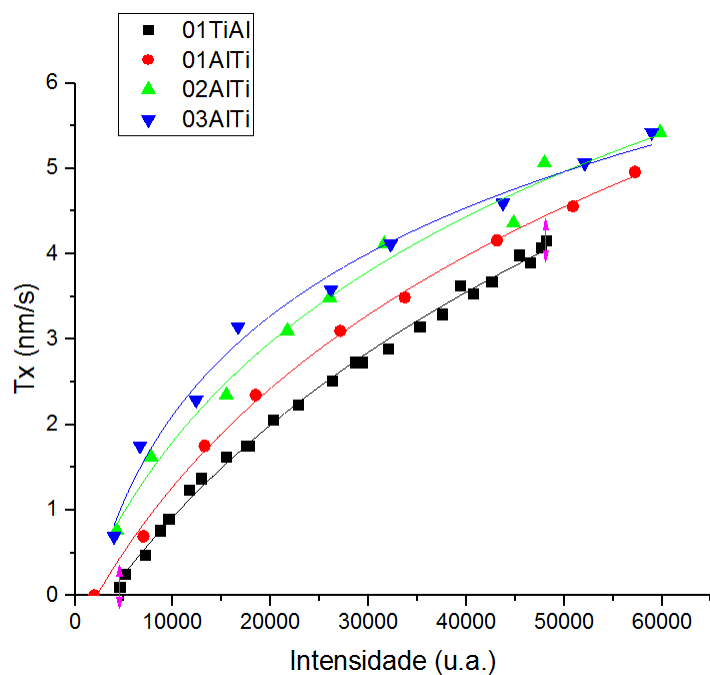
As intensidades dos picos dos metais normalizadas em função das taxas de deposição encontram-se representadas nas Figuras 3.19 e Figura 3.20. Desses dados é possível relacionar de forma empírica as taxas de deposição com as intensidades das linhas espectrais. A curva que permitiu obter melhores ajustes foi um ajuste logarítmico, verificando-se para todos os filmes produzidos e para ambos os materiais.

Existe uma maior dispersão nas curvas de taxa de deposição em função da soma das intensidades das linhas espectrais de cada elemento para os dois últimos filmes que poderá ser devido a uma maior instabilidade no funcionamento das fontes.



01TiAl	Model	Log3P1	
	Equation	$y = a - b \cdot \ln(x+c)$	
	Reduced Chi-Sqr	0,01444	
	Adj. R-Square	0,97411	
Tx		Value	Standard Error
	a	-8,61967	1,64266
	b	-1,34323	0,19411
	c	-1707,25409	223,92049
01AlTi	Model	Log3P1	
	Equation	$y = a - b \cdot \ln(x+c)$	
	Reduced Chi-Sqr	0,00603	
	Adj. R-Square	0,99736	
Tx		Value	Standard Error
	a	-56,60645	9,7432
	b	-6,56641	0,96571
	c	4660,15784	1263,96411
02AlTi	Model	Log3P1	
	Equation	$y = a - b \cdot \ln(x+c)$	
	Reduced Chi-Sqr	0,02792	
	Adj. R-Square	0,98994	
Tx		Value	Standard Error
	a	-14,05163	8,29636
	b	-2,2259	0,89807
	c	-2630,47585	1422,10382
03AlTi	Model	Log3P1	
	Equation	$y = a - b \cdot \ln(x+c)$	
	Reduced Chi-Sqr	0,00535	
	Adj. R-Square	0,99294	
Tx		Value	Standard Error
	a	-25,20014	9,40121
	b	-3,47133	0,99477
	c	-1353,27056	1311,79987

Figura 3.19 – Gráfico da taxa de deposição do Alumínio em função da soma das intensidades das linhas atômicas do Alumínio para os diferentes filmes produzidos.



01TiAl	Model	Log3P1	
	Equation	$y = a - b \cdot \ln(x+c)$	
	Reduced Chi-Sqr	0,00588	
	Adj. R-Square	0,99642	
Tx		Value	Standard Error
	a	-41,16736	4,624
	b	-4,04847	0,39448
	c	22714,58274	4236,38065
01AlTi	Model	Log3P1	
	Equation	$y = a - b \cdot \ln(x+c)$	
	Reduced Chi-Sqr	0,00709	
	Adj. R-Square	0,99761	
Tx		Value	Standard Error
	a	-33,56844	3,405
	b	-3,43917	0,29601
	c	15112,74737	2841,06061
02AlTi	Model	Log3P1	
	Equation	$y = a - b \cdot \ln(x+c)$	
	Reduced Chi-Sqr	0,04264	
	Adj. R-Square	0,98259	
Tx		Value	Standard Error
	a	-26,78608	7,04736
	b	-2,88531	0,61952
	c	10091,92904	6143,15743
03AlTi	Model	Log3P1	
	Equation	$y = a - b \cdot \ln(x+c)$	
	Reduced Chi-Sqr	0,03554	
	Adj. R-Square	0,98591	
Tx		Value	Standard Error
	a	-16,777	3,20658
	b	-1,99978	0,29152
	c	2641,46323	2490,27925

Figura 3.20– Gráfico da taxa de deposição do Titânio em função da soma das intensidades das linhas atômicas do Titânio para os diferentes filmes produzidos.

## 4 Conclusão

Neste projeto foi implementado com sucesso um sistema de espectroscopia ótica de emissão, como método de monitorização da composição de filmes finos com gradiente constante em profundidade obtidos por co-deposição.

Foi reativado o sistema de deposição de filmes binários, SIDEBI, com possibilidade do controlo da composição em profundidade dos materiais do filme. Durante o processo de produção dos filmes foram adquiridos espectros óticos da descarga proveniente dos cátodos magnetron. O estudo desses espectros permitiram obter e confirmar a existência de uma relação entre as taxas de deposição e as intensidades das linhas atómicas, para os diferentes materiais utilizados.

Os filmes obtidos foram caracterizados por *RBS* por forma a confirmar a composição estimada do filme obtida a partir das taxas de deposição. Foi assim possível obter a composição dos elementos do filme por camadas. Dos dados do *RBS* o número de camadas mínimo que permite obter a constituição dos filmes mostrou um comportamento de gradiente menos linear do que o estimado pelas taxas de deposição. Pensa-se que tenha ocorrido uma difusão do filme, devido a temperatura durante a deposição. Assim foi necessário fazer uma normalização das espessuras que se obtiveram através da simulação por *RBS* com as espessuras que se estimaram a partir das taxas de deposição. Quando se faz uma comparação entre estes dois conjuntos de valores verifica-se que apesar de existir uma diferença nos valores das composições das camadas estes encontram-se relativamente próximos uns dos outros.

Por fim, com os dados das taxas de deposição e das intensidades das linhas foi possível confirmar que existe uma correlação entre estes dois conjuntos de dados. O ajuste utilizado foi logarítmico e aplica-se a todo o conjunto de filmes produzidos durante este projeto.

Para um trabalho futuro, seria interessante colocar um dispositivo que permita o controlo da temperatura durante a deposição, colocação da fibra ótica dentro da câmara de vácuo permitindo assim que esta capte mais intensidade de radiação do plasma e por fim otimizar o programa de aquisição e controlo de dados de forma por forma a ter tempos de aquisições mais rápidos.





## Bibliografia

- 1 - Nunes, Y., *Descargas luminescentes anómalas com cátodos magnetrão - Filmes finos com gradiente de composição em profundidade*. 2006, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa: Lisboa.
- 2 - Gordo, P.R.S., *Descargas Luminescentes Anómalas sobre Cátodos Magnetrão - Espectroscopia Óptica com Resolução Espacial*. 2005, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa: Lisboa.
- 3 - Veiga, Sandro Miguel Ferreira. 2009. Tese de Mestrado- *Porta substrato para um sistema de pulverização catódica. Aplicação na obtenção de  $\text{TiO}_2$* .Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2009.
- 4 - (1997) "Electrical optimization of plasma-enhanced chemical vapor deposition chamber cleaning plasmas" 16 (1): 173–182. J. Vac. Sci. Technol. B.
- 5 - D. A. Gurnett, A. Bhattacharjee. Introduction to Plasma Physics: With Space and Laboratory Applications. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2005. p. 2
- 6 - IPPEX Glossary of Fusion Terms - <http://ippex.pppl.gov/fusion/glossary.html>
- 7 - <http://estadoplasmatico.webnode.com.br/aplica%C3%A7%C3%B5es/>
- 8 - F. Leroux et al.. (2006). "Atmospheric air plasma treatments of polyester textile structures". Journal of Adhesion Science and Technology 20 (9): 939–957.
- 9 - F. Leroux et al.. (2008). "Polypropylene film chemical and physical modifications by dielectric barrier discharge plasma treatment at atmospheric pressure". Journal of Colloid and Interface Science 328 (2)
- 10 - Wemans, André João Maurício Leitão do Valle. 2009. Tese de Doutoramento - *Descargas luminescentes anómalas com cátodo magnetrão – Descargas reactivas*. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2009.
- 11 - Santos, Sara Veríssimo Garcia dos. Análise superficial em AFM de filmes finos com gradiente de composição em profundidade obtidos por codeposição catódica. Dissertação de Mestrado. Lisboa : FCT/UNL, 2009.
- 12 - Wasa, Kiyotaka; Kanno Isaka; Kotara Hidetoshi- Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS. 2ª Edição. USA: William Andrew, 2012. ISBN-10: 1437734839
- 13 - Site de Física de plasmas da UnB - <http://alunos.fis.unb.br/~lpea/historico.htm>
- 14 - A. Balles. *Nitretação a Plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na protecção à corrosão do aço de baixo teor de carbono*. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2004.
- 15 - E. Farias. *Estudo do Plasma produzido descarga elétrica no limiar da transição Tonwsend – “glow”*. Tese de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, 2006.

- 16 – E.C. Lima, C. Guarany, E. Araújo. Construção de um sistema de pulverização catódica DC de baixo custo para deposição de filmes metálicos. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 2006.
- 17 - T.S. Moss, editor, *Handbook on Semiconductors* (North-Holland, new York, n.d.)
- 18 - [http://www.lx.it.pt/~alcacer/FisicaEstadoSolido\\_v5.pdf](http://www.lx.it.pt/~alcacer/FisicaEstadoSolido_v5.pdf)
- 19 – A. G. Rolo, M. Gomes. *Pulverização catódica em magnetron por radiofrequência*. Nanoestruturas semi-condutoras – Fundamentos y Aplicaciones, 2003.
- 20 - Gnaser, H., *Low Energy Ion Irradiation of Solid Surfaces*. 1999: Springer-Verlag Berlin
- 21- Eckstein, W. and R. Preuss, *New fit formulae for the sputtering yield*. *Journal of Nuclear Materials*, 2003, **320**(3):p.209-213
- 22 - Nunes, Y.; Wemans, A.; Marques, H. P.; et al. Dual DC magnetron cathode co-deposition of (Al,Ti) and (Al,Ti,N) thin films with controlled depth composition. *Vacuum* 2002; 81 (11-12): 1503-1506
- 23 – Nunes, Yuri. 2011. Documentação da unidade curricular Tópicos de Engenharia Física - Física e Tecnologia de plasmas. 2011.
- 24 – Martins, Jorge de Souto. 2012. Tese de Mestrado - *Espectroscopia ótica de emissão em plasmas frios aplicados à produção de materiais nanoestruturados*. Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2012.
- 25 – <http://www.google.com/patents/US5192981>
- 26 – Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J. and NIST ASD Team (2014). *NIST Atomic Spectra Database (version 5.2)*, [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [Tuesday, 23-Jun-2015 08:05:50 EDT]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

## Anexos

### Anexo A

Monocromador	Czerny-Turner simétrico, distância focal de 75 mm
Gama de comprimentos de onda	200 – 1100 nm
Resolução	0,025 – 20 nm
Dispersão luminosa	< 0,1%
Sensibilidade (AvaLight-HAL, 8µm fiber)	12000 $\frac{\text{contagens}}{\mu W}$ por ms do tempo de integração
Detetor	Matriz linear CCD de 3668 pixéis
Sinal/Ruido	350:1
ADC	14 bit, 1 MHz
Tempo de integração	10 µs- 10 minutos
Interface	USB 2.0:480 Mbps RS-232: 115200 bps
Velocidade de transferência de espectros	3,7 ms / scan
Velocidade de transferência de dados	3,7 ms / scan
Inputs / outputs	Conector HD-26 Analógico: 2 entradas, 2 saídas Digital: 3 entradas, 12 saídas trigger, sincronização
Alimentação	Por USB: 350 mA Ou externa: SPU2, 12VDC, 350 mA
Dimensões e peso	175x110x44mm, 716 gramas



## Apêndices

### A.1 01AlTi

Sistema de co-deposição de filmes finos binários							
Registos Ip(V) com dois cátodos magnetraão							
Cefitec							
Início do ensaio							
Data: 17-11-2014							
Hora: 09:00:26							
Fim do ensaio							
Data: 17-11-2014							
Hora: 09:04:02							
Tempo de deposição / s							
199							
Pressão na câmara / mbar							
1,2E-03							
Pressão de Limpeza / mbar							
2,1E-06							
Fluxo de Argon / SCCM							
37,4							
Alvo							
AlTi							
OBS:							
Substrato: vidro							
Gradiente em composição. Cátodos equilibrados em Closed field.							
Operador							
Ricardo Saraiva							
CÁTODOS							
CÁTODOS 1							
Alvo catódico 1							
Alumínio							
Fonte 1							
PFG 2.500 na COM22							
Potência inicial 1 / W							
640							
Potência final 1 / W							
40							
dU 1 / V							
10							
dPot 1 / W							
-40							
Tensão limite 1 / V							
1000							
Corrente limite 1 / A							
3							
Potência limite 1 / W							
2500							
CÁTODOS 2							
Alvo catódico 2							
Titânio							
Fonte 2							
PFG 10.000 na COM25							
Potência inicial 2 / W							
20							
Potência final 2 / W							
1880							
dPot 2 / W							
120							
Tensão limite 2 / V							
1000							
Corrente limite 2 / A							
8							
Potência limite 2 / W							
5000							
Medida	Tensão 1	Corrente 1	Potência 1	Tensão 2	Corrente 2	Potência 2	Tempo
N/medida	T / V	I / mA	P / W	T / V	I / mA	P / W	t / s
1,0000E+0	1,9700E+2	5,0000E-2	1,0000E+1	1,5400E+2	0,0000E+0	0,0000E+0	0,000E+0
2,0000E+0	2,3600E+2	2,6000E-1	6,0000E+2	3,3300E+2	7,0000E-2	2,0000E+1	1,578E+1
3,0000E+0	5,1300E+2	1,1800E+0	6,1000E+2	4,0430E+2	3,6000E-1	1,4000E+2	9,478E+1
4,0000E+0	4,9400E+2	1,1500E+0	5,7000E+2	4,4300E+2	6,5000E-1	2,7000E+2	1,083E+2
5,0000E+0	4,9800E+2	1,0600E+0	5,3000E+2	4,5500E+2	8,5000E-1	3,9000E+2	1,216E+2
6,0000E+0	4,9800E+2	9,9000E-1	4,9000E+2	4,8200E+2	1,0900E+0	5,3000E+2	1,347E+2
7,0000E+0	4,9400E+2	9,3000E-1	4,6000E+2	5,1300E+2	1,1900E+0	6,1000E+2	1,476E+2
8,0000E+0	4,9000E+2	8,7000E-1	4,3000E+2	5,2900E+2	1,3900E+0	7,5000E+2	1,605E+2
9,0000E+0	4,8200E+2	7,8000E-1	3,7000E+2	5,4800E+2	1,5800E+0	8,1000E+2	1,734E+2
1,0000E+1	4,7400E+2	7,2000E-1	3,4000E+2	5,6000E+2	1,7800E+0	1,0000E+3	1,865E+2
1,1000E+1	4,6600E+2	6,3000E-1	2,9000E+2	5,5600E+2	1,9700E+0	1,1100E+3	1,996E+2

## A.2 02AlTi

Sistema de co-deposição de filmes finos binários							
Registos Ip(V) com dois cátodos magnetron							
Cefitec							
-----							
Início do ensaio							
Data: 17-11-2014							
Hora: 14:21:26							
-----							
Fim do ensaio							
Data: 17-11-2014							
Hora: 14:29:42							
-----							
Tempo de deposição / s	132						
Pressão na câmara / mbar	1,5E-03						
Pressão de limpeza / mbar	2,1E-06						
Fluxo de Argon / SCCM	43,3						
Alvo	AlTi						
OBS:	Substrato: vidro						
	Gradiente em composição. Cátodos equilibrados em Closed field.						
operador	Ricardo Saraiva						
-----							
CÁTODO 1							
Alvo catódico 1	Alumínio						
Fonte 1	PFG 2.500 na COM22						
Potência inicial 1 / w	640						
Potência final 1 / w	40						
dt 1 / v	10						
dPot 1 / w	-40						
Tensão limite 1 / v	1000						
Corrente limite 1 / A	3						
Potência limite 1 / w	2500						
-----							
CÁTODO 2							
Alvo catódico 2	Titânio						
Fonte 2	PFG 10.000 na COM25						
Potência inicial 2 / w	20						
potência final 2 / w	1880						
dPot 2 / w	120						
Tensão limite 2 / v	1000						
Corrente limite 2 / A	8						
Potência limite 2 / w	5000						
-----							
Medida	Tensão 1	Corrente 1	Potência 1	Tensão 2	Corrente 2	Potência 2	Tempo
N/medida	T / v	I / mA	P / w	T / v	I / mA	P / w	t / s
1,0000E+0	2,7500E+2	5,0000E-2	1,0000E+1	1,9700E+2	0,0000E+0	0,0000E+0	0,0000E+0
2,0000E+0	4,9800E+2	1,2900E+0	6,4000E+2	3,3300E+2	7,0000E-2	2,0000E+1	3,7672E+0
3,0000E+0	5,0500E+2	1,2100E+0	6,1000E+2	3,6900E+2	3,6000E-1	1,4000E+2	3,5620E+1
4,0000E+0	5,0100E+2	1,1700E+0	5,8000E+2	4,4300E+2	6,5000E-1	2,7000E+2	4,7952E+1
5,0000E+0	4,9800E+2	1,0900E+0	5,4000E+2	4,6200E+2	8,5000E-1	3,9000E+2	5,9657E+1
6,0000E+0	4,9800E+2	9,9000E-1	4,9000E+2	4,9000E+2	1,0900E+0	5,3000E+2	7,1471E+1
7,0000E+0	4,9800E+2	9,3000E-1	4,6000E+2	5,1300E+2	1,1900E+0	6,1000E+2	8,3231E+1
8,0000E+0	4,9000E+2	8,7000E-1	4,3000E+2	5,3700E+2	1,3900E+0	7,5000E+2	9,5171E+1
9,0000E+0	4,8200E+2	7,8000E-1	3,7000E+2	5,4800E+2	1,5800E+0	8,1000E+2	1,0728E+2
1,0000E+1	4,7000E+2	7,2000E-1	3,4000E+2	5,6000E+2	1,7800E+0	1,0000E+3	1,1951E+2
1,1000E+1	4,6600E+2	6,5000E-1	3,0000E+2	5,5600E+2	1,9700E+0	1,1100E+3	1,3201E+2
1,2000E+1	0,0000E+0	0,0000E+0	0,0000E+0	0,0000E+0	0,0000E+0	0,0000E+0	4,8836E+2
-----							

## A.3 03AlTi

Sistema de co-deposição de filmes finos binários  
Registos Ip(V) com dois cátodos magnetrão  
Cefitec

Início do ensaio  
Data: 18-11-2014  
Hora: 10:45:32

Fim do ensaio  
Data: 18-11-2014  
Hora: 10:55:39

Tempo de deposição / s 150  
Pressão na câmara / mbar 1,3E-03  
Pressão de Limpeza / mbar 2,0E-06  
Fluxo de Argon / SCCM 38,5  
Alvo AlTi  
OBS: Substrato: vidro  
Gradiente em composição. Cátodos equilibrados em closed field.  
operador Ricardo Saraiva

CÁTODO 1  
Alvo catódico 1 Alumínio  
Fonte 1 PFG 2.500 na COM22  
Potência inicial 1 / w 640  
Potência final 1 / w 40  
dt 1 / v 10  
dPot 1 / w -40  
Tensão limite 1 / v 1000  
Corrente limite 1 / A 3  
Potência limite 1 / w 2500

CÁTODO 2  
Alvo catódico 2 Titânio  
Fonte 2 PFG 10.000 na COM25  
Potência inicial 2 / w 20  
potência final 2 / w 1880  
dPot 2 / w 120  
Tensão limite 2 / v 1000  
Corrente limite 2 / A 8  
Potência limite 2 / w 5000

Medida	Tensão 1	Corrente 1	Potência 1	Tensão 2	Corrente 2	Potência 2	Tempo
N/medida	T / V	I / mA	P / w	T / V	I / mA	P / w	t / s
1,0000E+0	1,8900E+2	0,0000E+0	0,0000E+0	2,2400E+2	0,0000E+0	0,0000E+0	0,0000E+0
2,0000E+0	5,1300E+2	1,2600E+0	6,5000E+2	3,0600E+2	7,0000E-2	2,0000E+1	3,7692E+0
3,0000E+0	5,1300E+2	1,2000E+0	6,2000E+2	3,6100E+2	3,6000E-1	1,3000E+2	3,6889E+1
4,0000E+0	5,0500E+2	1,1600E+0	5,9000E+2	4,5100E+2	6,5000E-1	2,9000E+2	4,9859E+1
5,0000E+0	5,0500E+2	1,0500E+0	5,3000E+2	4,7400E+2	8,0000E-1	3,8000E+2	6,2225E+1
6,0000E+0	4,9800E+2	9,9000E-1	4,9000E+2	4,9800E+2	1,0900E+0	5,4000E+2	7,4688E+1
7,0000E+0	4,9400E+2	9,4000E-1	4,6000E+2	5,0500E+2	1,2400E+0	6,3000E+2	8,7073E+1
8,0000E+0	4,8200E+2	8,8000E-1	4,2000E+2	5,2100E+2	1,4400E+0	7,5000E+2	9,9611E+1
9,0000E+0	4,7800E+2	8,1000E-1	3,9000E+2	5,3300E+2	1,6300E+0	8,7000E+2	1,1211E+2
1,0000E+1	4,7000E+2	7,2000E-1	3,4000E+2	5,4800E+2	1,8300E+0	1,0000E+3	1,2471E+2
1,1000E+1	4,6200E+2	6,5000E-1	3,0000E+2	5,7600E+2	1,9200E+0	1,1100E+3	1,3761E+2
1,2000E+1	4,5100E+2	5,7000E-1	2,6000E+2	0,0000E+0	0,0000E+0	0,0000E+0	1,5011E+2
1,3000E+1	0,0000E+0	0,0000E+0	0,0000E+0	0,0000E+0	0,0000E+0	0,0000E+0	5,8109E+2

## A.4 01TiAl

Sistema de co-deposição de filmes finos binários							
Registos Ip(V) com dois cátodos magnetrão							
Cefitec							
Início do ensaio							
Data: 04-11-2014							
Hora: 09:36:14							
Fim do ensaio							
Data: 04-11-2014							
Hora: 09:47:11							
Tempo de deposição / s							
Pressão na câmara / mbar							
Pressão de limpeza / mbar							
Fluxo de Argon / SCCM							
Alvo							
OBS:							
Operador							
CÁTODO 1							
Alvo catódico 1							
Fonte 1							
Potência inicial 1 / w							
Potência final 1 / w							
dt 1 / v							
dPot 1 / w							
Tensão limite 1 / v							
Corrente limite 1 / A							
Potência limite 1 / w							
CÁTODO 2							
Alvo catódico 2							
Fonte 2							
Potência inicial 2 / w							
Potência final 2 / w							
dPot 2 / w							
Tensão limite 2 / v							
Corrente limite 2 / A							
Potência limite 2 / w							
Medida	Tensão 1	Corrente 1	Potência 1	Tensão 2	Corrente 2	Potência 2	Tempo
N/medida	T / V	I / mA	P / w	T / V	I / mA	P / w	t / s
1,0000E+0	2,9400E+2	7,0000E-2	2,0000E+1	2,7900E+2	5,0000E-2	1,0000E+1	0,0000E+0
2,0000E+0	4,6600E+2	1,6300E+0	7,6000E+2	2,8300E+2	7,0000E-2	2,0000E+1	7,2100E+0
3,0000E+0	4,6600E+2	1,5800E+0	7,4000E+2	2,7500E+2	7,0000E-2	2,0000E+1	3,6662E+1
4,0000E+0	4,5800E+2	1,5800E+0	7,2000E+2	2,9800E+2	1,4000E-1	4,0000E+1	5,5369E+1
5,0000E+0	4,6200E+2	1,5300E+0	7,0000E+2	3,2600E+2	1,8000E-1	6,0000E+1	7,4326E+1
6,0000E+0	4,5500E+2	1,4400E+0	6,5000E+2	3,2600E+2	1,8000E-1	6,0000E+1	9,3301E+1
7,0000E+0	4,5100E+2	1,3900E+0	6,4000E+2	3,2600E+2	1,8000E-1	6,0000E+1	1,1284E+2
8,0000E+0	4,4700E+2	1,3900E+0	6,2000E+2	3,4900E+2	2,2000E-1	8,0000E+1	1,3274E+2
9,0000E+0	4,4300E+2	1,2900E+0	5,7000E+2	3,6900E+2	2,7000E-1	1,0000E+2	1,5141E+2
1,0000E+1	4,3900E+2	1,2400E+0	5,4000E+2	3,6900E+2	2,7000E-1	1,0000E+2	1,6968E+2
1,1000E+1	4,2700E+2	1,1400E+0	4,9000E+2	3,8000E+2	3,1000E-1	1,2000E+2	1,8809E+2
1,2000E+1	4,1900E+2	1,0900E+0	4,6000E+2	3,8800E+2	3,5000E-1	1,4000E+2	2,0616E+2
1,3000E+1	4,2300E+2	1,0900E+0	4,6000E+2	3,9200E+2	3,5000E-1	1,4000E+2	2,2414E+2
1,4000E+1	4,2300E+2	1,0000E+0	4,2000E+2	3,9200E+2	3,5000E-1	1,4000E+2	2,4216E+2
1,5000E+1	4,0800E+2	9,0000E-1	3,7000E+2	3,9200E+2	3,5000E-1	1,4000E+2	2,6041E+2
1,6000E+1	4,0800E+2	8,5000E-1	3,4000E+2	4,0000E+2	3,9000E-1	1,6000E+2	2,7890E+2
1,7000E+1	4,0000E+2	7,5000E-1	2,9000E+2	4,0800E+2	4,3000E-1	1,8000E+2	2,9731E+2
1,8000E+1	3,9200E+2	7,5000E-1	2,9000E+2	4,0800E+2	4,3000E-1	1,8000E+2	3,1576E+2
1,9000E+1	3,8400E+2	7,0000E-1	2,7000E+2	4,1200E+2	4,8000E-1	2,0000E+2	3,3421E+2
2,0000E+1	3,7300E+2	6,1000E-1	2,3000E+2	4,2300E+2	5,1000E-1	2,2000E+2	3,5270E+2
2,1000E+1	3,7300E+2	5,6000E-1	2,1000E+2	4,2300E+2	5,1000E-1	2,2000E+2	3,7124E+2
2,2000E+1	3,5700E+2	4,6000E-1	1,6000E+2	4,2300E+2	5,1000E-1	2,2000E+2	3,9002E+2
2,3000E+1	3,5700E+2	4,1000E-1	1,4000E+2	4,2700E+2	5,5000E-1	2,3000E+2	4,0912E+2
2,4000E+1	3,3700E+2	3,1000E-1	1,0000E+2	4,3500E+2	5,9000E-1	2,6000E+2	4,2818E+2
2,5000E+1	3,1800E+2	2,1000E-1	7,0000E+1	4,3100E+2	5,9000E-1	2,5000E+2	4,4740E+2
2,6000E+1	3,0200E+2	1,7000E-1	5,0000E+1	4,3500E+2	6,3000E-1	2,7000E+2	4,6715E+2
2,7000E+1	2,5900E+2	0,9000E+0	0,0000E+0	4,3500E+2	6,7000E-1	2,9000E+2	5,1120E+2



## B.1

➤ Rotina “*Normaliza espectro*” implementada em *Mathematica*

```
ClearAll["Global`*"];
SetDirectory["C:\\Users\\Lab123\\Documents\\RicardoSaraiva\\Tratar\\Dados\\04112014\\03TiAl\\Espectro"];
ficheiros = FileNames["OES*.txt"];
For[i = 1, i <= Length[ficheiros], i++,
  a = Import[ficheiros[[i]], "Text"];
  a = StringReplace[a, ", " -> "."];
  Export["tmp.txt", a, "Text"];
  data = Import["tmp.txt", "TSV"];
  ClearAll[a];
  tint = data[[10, 4]]/1000;
  data = Drop[data, 15];
  data[[All, 2]] /= tint;
  inter = Interpolation[data];
  data = Module[{i},
    Table[{i, inter[i]}, {i, First[data][[1]], Last[data][[1]], .1}]];
  Export["t" <> ficheiros[[i]], data, "TSV"];
```

## B.1

- Rotina “*Importa intensidades dos espectros*” implementada em *Mathematica*

```
SetDirectory["C:\\Users\\Lab123\\Documents\\RicardoSaraiva\\Tratar\\Dados\\04112014\\03TiAl\\Esp  
ectro"];  
ficheiros = FileNames["tO*.txt"];  
For[i = 1, i <= Length[ficheiros], i++,  
  dados[[i]] = Import[ficheiros[[i]], "TSV"];  
  da = dados[[i]];  
  pos = Position[da[[All, 1]], 750.5285182];  
  linha[[i]] = Extract[da, pos[[1]]];  
  li = linha[[i]];  
  Table[li];  
];
```

## C. Dados obtidos da análise do RBS dos filmes

### 01TiAl

Camada	Espessura (nm)	Ti	Al	O
1	83,948	26,5076	55,6847	17,8077
2	132,463	50,0599	28,4880	21,4521
3	174,838	70,1576	4,8687	24,9736

### 01AlTi

Camada	Espessura (nm)	Ti	Al	O
1	105,480	53,3586	21,6414	25,0000
2	48,521	22,7975	52,5395	24,6629
3	31,579	6,4413	68,7621	24,7965

### 02AlTi

Camada	Espessura (nm)	Ti	Al	O
1	40,919	52,6996	27,5215	19,7789
2	56,846	30,9246	49,3156	19,7598
3	20,142	16,8666	64,7506	18,3828
4	14,524	17,6592	64,3732	17,9677
5	74,471	1,7738	82,3918	15,8344

### 03AlTi

Camada	Espessura (nm)	Ti	Al	O
1	72,888	52,5779	31,5216	15,9005
2	53,378	31,3135	51,4343	17,2522
3	33,747	7,7823	72,4233	19,7943
4	45,587	1,6367	78,3633	20,0000

